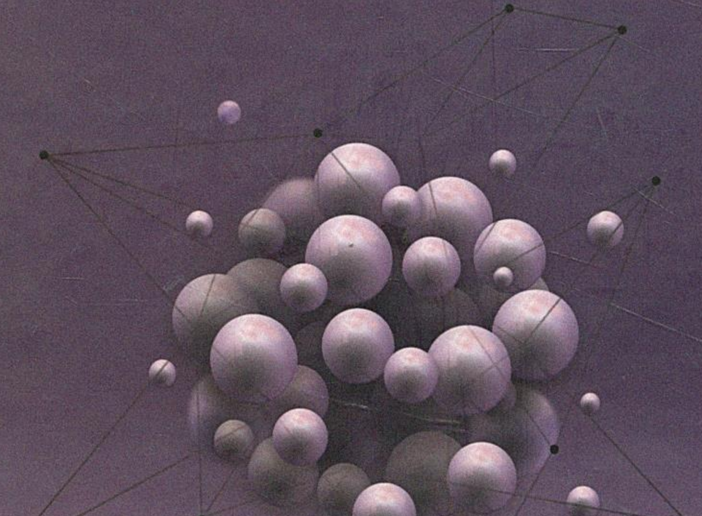
مبادئ فيزياء الحالة الصلبة

الأستاذ الدكتور
أحمد سالم صالح
أستاذ الفيزياء - جامعة اليرموك



www.darsafa.net

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ وَقُلِ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ وَسَتُرَدُّونَ إِلَىٰ عَالِمِ الْغَيْبِ وَالشَّهَادَةِ فَيُنَبِّئُكُم بِمَا كُنتُمْ تَعْمَلُونَ ﴾

صدق الله العظيم

مبادئ فيزياء الحالة الصلبة

مبادئ فيزياء الحالة الصلبة

الاستاذ الدكتور

أحمد سالم صالح

أستاذ الفيزياء - جامعة اليرموك

الطبعة الأولى

2014م - 1435هـ

دار صفاء للنشر والتوزيع - عمان

دار صفاء للنشر والتوزيع

مبادئ فيزياء الحالة الصلبة

اد.احمد سالم صالح

الواصفات:

الفيزياء//فيزياء الاجسام الصلبة//حالات المادة/

رقم الإيداع لدى دائرة المكتبة الوطنية (2013/5/1684)

[redacted]

عمان ـ شارع الملك حسين

مجمع الفحيص التجاري ـ تلفاكس 4612190 6 962+

هاتف: 4611169 6 962+ ص . ب 922762 عمان ـ 11192 الأردن

DAR SAFA Publishing - Distributing
Telefax: +962 6 4612190- Tel: + 962 6 4611169
P.O.Box: 922762 Amman 11192- Jordan
E-mail:safa@darsafa.net
www.darsafa.net

جميع حقـوق الطبع محفوظة

All RIGHTS RESERVED

جميع الحقوق محفوظة للناشر. لا يسمح بإعادة إصدار الكتاب أو أي جزء منه أو تخزينه في نطاق استعادة المعلومات أو نقله بأي شكل من الأشكال دون إذن خطي من الناشر

All rights Reserved. No part of this book may be reproduced. Stored in a retrieval system. Or transmitted in any form or by any means without prior written permission of the publisher.

الفهرس

المقدمة 13

الفصل الأول: التكوين البلوري

1-1 الروابط بين الذرات (Atomic Bonds) 21

1-1-1 قوى فان درفال (Van der Waal) 21

2-1-1 الرابطة الأيونية (Ionic Bond) 24

3-1-1 الرابطة التشاركية (Covalent Bond) 29

4-1-1 الرابطة الفلزية (Metallic Bond) 34

5-1-1 الرابطة الهيدروجينية (Hydrogen Bond) 36

2-1 البناء البلوري (Crystal Structure) 38

1-2-1 الشبيكة والتماثل الازاحي.. 39

2-2-1 الوصف الهندسي لبعض أنواع البلورات 47

مسائل 59

الفصل الثاني: الشبيكة المقلوبة وحيود الأشعة عن البلورات

1-2 الشبيكة المقلوبة (Reciprocal Lattice) 63

1-1-2 الشبيكة المقلوبة لبعض البلورات 66

2-1-2 المستويات البلورية وترقيمها 67

2–2 حيود الأشعة 73

1-2–2 قانون براغ (Bragg's Law) 75

2–2–2 حساب سعة الأمواج (Amplitude) المشتتة 76

3-2–2 شدة الأمواج المشتتة والعوامل المؤثرة عليها 81

4-2–2 الطرق التجريبية 90

5-2–2 مناطق برلوان (Brillouin Zones) 94

مسائل 101

الفصل الثالث: ديناميكا البلورات *Crystal Dynamics*

1–3 الطاقة الداخلية 106

2–3 اهتزازات الشبيكة البلورية (Lattice Vibrations) 107

3–3 الاهتزازات في شبيكة أحادية الذرة (Monatomic) 110

4–3 الاهتزازات في شبيكة خطية مؤلفة من ذرتين (Diatomic) 117

5–3 الاهتزازات البلورية في ثلاثة أبعاد 124

6–3 تعداد الأنماط الاهتزازية 127

مسائل 136

الفصل الرابع: الفونونات والخواص الحرارية

1–4 الفونونات 139

2–4 الخواص الحرارية 145

3-4 الآثار غير الهارمونية (Anharmonic Effects) 156

1-3-4 معامل جرونسيون ومعادلة الحالة للجسم الصلب........................ 161

4-4 التوصيل الحراري.. 165

1-4-4 العمليات الارتدادية (Umklapp Processes) 169

مسائل 177

الفصل الخامس: الإلكترونات الحرة في الفلزات

1-5 نموذج سمرفيلد.. 183

1-1-5 خصائص دالة فيرمي – ديراك الإحصائية 188

2-1-5 خصائص الغاز الإلكتروني عند T > 0.. 191

2-5 الخصائص التوصيلية للغاز الإلكتروني.. 196

1-2-5 معادلة بولتزمان.. 200

2-2-5 معامل التوصيل الكهربائي للفلزات.. 204

3-2-5 التوصيل الحراري.. 209

4-2-5 ظاهرة هول (Hall Effect) 217

مسائل 221

الفصل السادس: الإلكترونات تحت تأثير الجهد الدوري المنتظم

1-6 الجهد الدوري (Periodic Potential) 226

2-6 نظرية بلوخ (Bloch's Theorem) 228

3–6 شرائط الطاقة..235

4–6 الحلول الموجية لمعادلة شرودنجر..238

5–6 عدد الحالات في الشريط الواحد...246

6–6 طريقة "الارتباط الشديد" (Tight–binding) للإلكترونات مع الذرات...249

7–6 ديناميكا حركة الإلكترونات في البلورات...260

8–6 معادلة الحركة والكتلة الفعالة...264

9–6 بعض نتائج معادلات الحركة...269

10–6 كثافة الحالات في الشرائط الطاقية..278

11–6 سطح فيرمي...283

12–6 طيف الطاقة للإلكترونات تحت تأثير مجال مغناطيسي..........................287

مسائل 308

الفصل السابع: الخصائص الضوئية

1–7 الكميات الضوئية الماكروسكوبية (Macroscopic) 311

2–7 خصائص الإستقطاب الإلكتروني...318

3–7 خصائص الإستقطاب في البلورات الأيونية..324

4–7 الخصائص الضوئية للنواقل الحرة (free carriers) 334

1–4–7 امتصاص الضوء في أشباه الموصلات...341

7–5 الخواص الضومغناطيسية (magneto–optical) للنواقل الحرة.........342

7–5–1 ظاهرة فارادي (Farady Effect) 343

7–5–2 الرنين السيكلوتروني (Cyclotron resonance) 347

7–6 انتقال الإلكترونات بين الشرائط (Interband Transitions) 350

7–6–1 أثر الإكستون (Exciton effect) 360

7–6–2 الانتقالات غير المباشرة Indirect transitions...............................362

7–7 ملخص لعمليات امتصاص الضوء في الأجسام الصلبة.......................367

مسائل 370

الفصل الثامن: الخواص المغناطيسية

8–1 القابلية المغناطيسية (Susceptibility) 373

8–2 حساب القابلية المغناطيسية χ باستخدام ميكانيكا الكم 378

8–3 حساب χ لنظام مستوياته الذرية مقفلة (Closed–shell System)....383

8–4 العزوم المغناطيسية للذرات أو الأيونات ذوات المستويات المملوءة جزئيًا....385

8–5 حساب χ للمواد البارامغناطيسية (Paramagnetism) 390

8–6 حساب χ للإلكترونات الحرة...396

8–6–1 الأثر البارامغناطيسي...397

8–6–2 الأثر الديامغناطيسي..400

8-7 الأنظمة المغناطيسية الرتيبة (Ordered Magnetic Systems) 404

8-7-1 الظاهرة الفرومغناطيسية ومجال فايس (Weiss field) 407

8-7-2 الحالات الكمية لنظام مؤلف من إلكترونين.............................. 416

8-7-3 العلاقة بين هاملتونيون هيزنبرغ ومجال فايس.............................. 423

8-8 التفاعل التبادلي السالب (الحالات المغناطيسية المرتبة الأخرى) 426

8-8-1 الفرومغناطيسية الضدّية (Antiferromagnetism) 430

8-8-2 الفريمغناطيسية (Ferrimagnetism) 434

8-9 الأمواج الاسبينيّة (Spin Waves) 439

8-10 فرومغناطيسيه الالكترونات الحرة في الفلزات أو الفرومغناطسيه الشريطية (Band ferromagnetism) 449

8-11 المناطق المغناطيسية Magnetic Domains.................................. 459

8-11-1 منحنى التمغنط في المواد الفرومغناطيسية (منحنى التخلف (Hysteresis Curve 463

مسائل 466

الفصل التاسع: الموصلية الفائقة *Superconductivity*

9-1 الحقائق التجريبية عن حالة التوصيل الفائق Experimental Facts about Superconductivity 471

9-1-1 الخصائص المغناطيسية.. 473

9-1-2 الخصائص الحرارية.. 477

9-2 نموذج لندن والمعادلات المرافقة..479

9-3 نظرية الموصلية الفائقة / نظرية (BCS) 484

9-3-1 بعض نتائج نظرية BCS..493

9-4 المواد فائقة التوصيل ذوات الدرجات T_c العالية High-Temperature Superconductors..503

مسائل 504

الفصل العاشر: أشباه الموصلات *Semiconductors*

10-1 كثافة النواقل الكهربائية/السلوك الذاتي / Carrier Density / Intrinsic behavior..512

10-2 الشوائب في أشباه الموصلات (Impurities in Semiconductors) 519

10-2-1 كثافة النواقل ومستوى فيرمي في أشباه الموصلات المحتوية على الشوائب Carrier density and Fermi level in Doped Semiconductors..524

10-3 معامل التوصيل، ومعامل الحراك للنواقل Conductivity and Mobility 531

10-4 ظاهرة هول في أشباه الموصلات..535

10-5 الكثافة غير المنتظمة للنواقل (Inhomogeneous Carrier densities) 541

10-6 المفصل (Junction) p – n في حالة الاتزان..............................544

10-7 المفصل (p–n) تحت تأثير جهد خارجي (Biased p–n junction) 555

10–8 أجهزة تعتمد على المفصل (p–n) 561

10–8–1 الترانزستر الثنائي Bipolar Transistor 561

10–8–2 الخلايا الشمسية (Solar Cells) 566

10–8–3 الصمام الثنائي المضيء (Light Emitting Diode LED) 569

10–9 تطبيقات أخرى حديثه 573

مسائل 589

المراجع 591

المقدمة

لقد تطورت فكرة إصدار هذا الكتاب من خلال التجربة الطويلة في تدريس هذا الموضوع (فيزياء الحالة الصلبة) للطلبة في المرحلة الجامعية الأولى وفي المرحلة الثانية. ولا تتطلب دراسة هذا المساق إلا المعرفة العادية في المجالات الأساسية لعلم الفيزياء (النظرية الكهرومغنطيسية، الميكانيكا الكمية، الفيزياء الإحصائية). وتهدف هذه الدراسة إلى فهم سلوك المواد الصلبة تحت تأثير ظروف مختلفة. ويمكن تعريف "فيزياء الحالة الصلبة" بأنها دراسة الخواص الفيزيائية (الكهربائية، والضوئية، والتوصيلية والحرارية والمغناطيسية) للمواد الصلبة باستخدام قوانين الفيزياء الأساسية، وبيان كيفية ارتباط هذه الخواص مع التركيب الإلكتروني لها.

وسيكون التركيز في هذا الكتاب على المواد الصلبة المتبلورة (المؤلفة من ذرات مرتبة ترتيبًا دوريًا منتظمًا في الفضاء الثلاثي). وقد استخدمنا الإسم "فيزياء الحالة الصلبة" مع أن الإسم "فيزياء المواد الكثيفة" أكثر شيوعًا، والسبب في هذا الإختيار هو أن "المواد الكثيفة" تشتمل على السوائل والمواد الصلبة غير المتبلورة والبلورات السائلة والمبلمرات وهي مواد لن نتطرق إلى دراستها.

ويعتبر هذا الفرع من علم الفيزياء (أي فيزياء الحالة الصلبة) من أكبر الفروع وأكثرها اتساعًا إذ يشمل مدى واسعًا من الظواهر الفيزيائية التي تحتاج إلى معالجات نظرية وعملية باستخدام الميكانيكا الكلاسيكية والميكانيكا الكمية. ومما يشير إلى مدى اتساع هذا الفرع وتنوع الظواهر العديدة فيه أنّ نصفَ عدد الباحثين من علماء الفيزياء يعملون في مجال "فيزياء الحالة الصلبة" والمواد الكثيفة. ويزداد هذا المدى من الموضوعات اتساعًا مع مرور الوقت.

ولا يخفى على أحد أن التقدم الهائل الذي حصل في مجال الإتصالات والحاسبات والإلكترونات الدقيقة ومعالجة المعلومات يعود في أساسه إلى النتائج الباهرة التي تم الحصول عليها من خلال أبحاث العلماء في مجال فيزياء أشباه الموصلات وتراكيبها المتنوعة خلال الثلاثين سنة الماضية.

في ضوء ما تقدم فإننا نعتقد بأن الإحاطة بكل الموضوعات التي تندرج تحت عنوان هذا الفرع من الفيزياء، ثم تضمينها في كتاب واحد هو عمل غير ممكن. لذا فقد حاولنا في هذا الكتاب أن نستعرض المبادئ الأساسية والجوانب الرئيسية المتعلقة بفيزياء الحالة الصلبة، وأن نوضح كيف تطورت هذه المبادئ والمفاهيم الأساسية بحيث تقودنا إلى الفهم الصحيح للظواهر والتأثيرات الفيزيائية المشاهدة عمليًا. وقد حاولنا أن نربط بين النتائج المشاهدة عمليًا والمعالجة النظرية القائمة على فروض ونماذج فيزيائية حتى يتبين مدى صحة ودقة هذه الفروض والنماذج، وإن كانت بحاجة إلى تطوير أو تعديل.

ويبدأ هذا الكتاب بعرض الجوانب الأساسية للأجسام المتبلورة مثل طاقة الربط بين الذرات، الشبيكة البلورية وأنواع البناء البلوري، ثم الشبيكة المقلوبة وأهميتها.وينتقل بعد ذلك إلى أنواع الإهتزازات البلورية (الفونونات) والتفاعلات فيما بينها وآثارها على الخواص الحرارية للبلورات الصلبة. ثم يتناول الخصائص الإلكترونية فيعرض نموذج الإلكترونات الحرة والخصائص التوصيلية لها، يتبعه بعد ذلك أثر الجهد الدوري المنتظم على حركة الإلكترونات الذي يجعل طيف الطاقة لهذه الإلكترونات مؤلفاً من شرائط متعددة تفصلها فجوات، وهنا يتم تعريف مناطق برلوان وسطح فيرمي.

وبعد هذا العرض لنظرية فيزياء الحالة الصلبة المعتمدة على الترتيب الدوري في المواد الصلبة فقد تم تكريس فصول كاملة للخصائص الهامة لهذه المواد ولميادين

البحث النشطة، إذ تمت معالجة "الخصائص الضوئية" في الفصل السابع، والخصائص المغناطيسية في الفصل الثامن، وتناول الفصل التاسع المواد فائقة التوصيل، أما الفصل العاشر فقد عالج المواد شبه الموصلة وبعض تطبيقاتها، ثم بعض النتائج الحديثة كالبلورات فوق العادية، وظاهرة هول المكممة. وأن لا أشك بأن الإكتشافات الجديدة سوف تستمر في مجالات فيزياء الحالة الصلبة مع مايرافقها من تطورات تكنولوجية وتجارب جديدة.

وفي الختام فإني أضع هذا العمل المتواضع بين يدي الأساتذة والدارسين من طلبة العلم عسى أن يجدوا فيه ما ينتفعون به، وأرجو منهم أن يشيروا عليّ فيما يرونه من نقص أو خطأ أو تعديل.

المؤلف

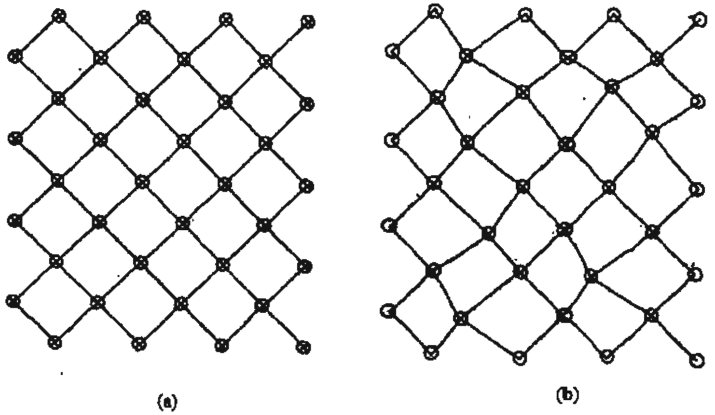
الفصل الأول
التكوين البلوري

الفصل الأول
التكوين البلوري

توجد المادة في الطبيعة في حالات (أشكال) مختلفة، ويمكن لكل هذه الأشكال أن تتكاثف وتتحول إلى الحالة الصلبة عند درجة حرارة معينة وضغط معين. ويحصل ذلك عندما تتقارب أعداد كبيرة جداً من الذرات وترتبط معاً مكونة جسماً كثيفاً صلباً. ويتناول علم فيزياء الحالة الصلبة دراسة الخواص الفيزيائية للمادة وهي في هذه الحالة. ويمكن تصنيف المواد الصلبة تبعاً لمعايير متنوعة، ومن أهم هذه المعايير درجة التبلور التي يمكن بموجبها تصنيف المواد الصلبة إلى نوعين:

- المواد الصلبة البلورية (Crystalline)
- المواد الصلبة غير المتبلورة (Amorphous)

والمواد غير المتبلورة هي التي تكون فيها درجة الانتظام في روابط الذرات المتجاورة قصيرة المدى، حيث لا تكون هذه الروابط متشابهة في الطول وفي زوايا الميلان عند جميع الذرات. أما المواد البلورية فهي تتميز بدرجة عالية من الانتظام في الروابط بين الذرات فوق مدى طويل من البلورة. أنظر الشكل (1 – 1).



الشكل (1–1): (a) مادة متبلورة. (b) مادة غير متبلورة.

وقد عرفَ الإنسان كثيراً من البلورات المنتظمة الموجودة في الطبيعة مثل بلورات الكورتز (SiO_2)، وبلورات الملح (NaCl)، وبعض الأحجار الكريمة مثل Ruby (Al_2O_3)، والماس (C)؛ وبلورات الجليد (ice).

وعند دراسة الحالة الصلبة لمحاولة فهم خصائص المادة وهي في هذه الحالة، نفترض أن المادة مؤلفة من بلورات منتظمة ليس في بنائها البلوري أي عيوب، وأن هذا الانتظام ممتد على طول البلورة اللانهائي (طول البلورة أكبر كثيراً من المسافة بين ذرتين متجاورتين).

وحتى تستقر المادة في الحالة الصلبة لابد من وجود قوى تربط بين الوحدات البنائية (الذرات أو الجزيئات) عندما تقترب من بعضها نتيجة التبريد أو الضغط. ويترتب على استقرار المادة في بنائها البلوري أن تكون هذه القوى على نوعين: قوى جاذبة حتى تمنع الذرات من التباعد عن بعضها البعض، وأخرى طاردة حتى تمنع الجسيمات من الالتحام معاً.

وعند مسافة معينة بين ذرتين متجاورتين (r_0) تتساوى قوة التجاذب مع قوة التنافر وتصبح طاقة الوضع بينهما أقل ما يمكن ويتم الاتزان. وتمثل مسافة الاتزان (r_0) أيضاً طول الرابطة (bond) بين الذرتين، وهو طول يختلف باختلاف المواد المتبلورة.

وسوف نكرس هذا الفصل للتعرف على عالم البلورات الصلبة: لماذا تتكون وما الذي يجعلها تتماسك (binding)، ثم كيف وعلى أي هيئة تتشكل (structure)، ثم نصفُ الطرق المستخدمة تجريبياً (diffraction) في تحديد نوع البناء البلوري لها.

1–1 الروابط بين الذرات (*Atomic Bonds*)

ترجع قوى الربط بين الذرات في أصلها إلى قوى الجذب والتنافر الكهربائية، وتختلف هذه القوى في الشدة والنوع حسب التكوين الالكتروني للذرات (وجود الالكترونات في مداراتها). وأضعف هذه القوى **قوى فان درفال** (0.1eV/atom)، وأشدها قوة **الرابطة الأيونية** (ionic) و**الرابطة التشاركية** (covalent) وتصل قيمتها إلى حوالي (7eV/atom). وتعرف طاقة الترابط بين الذرات أو الجزيئات في الأجسام الصلبة بأنها الطاقة اللازمة لتفكيك هذه الذرات أو الجزيئات لتصبح متباعدة عن بعضها البعض، وهي تقاس أما بوحدة eV/molecule أو بوحدة joule/mole.

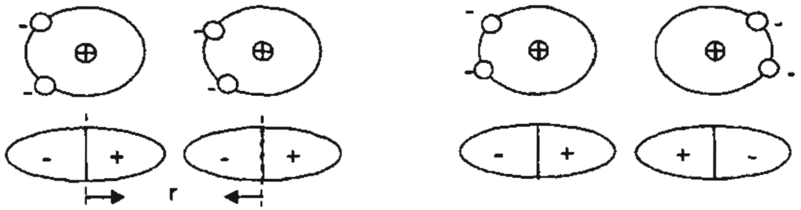
.($1eV/molecule \approx 9.65x10^4$ joule/ mole)

وسوف ندرس الآن كل نوع من أنواع هذه الروابط بين الذرات.

1–1–1 قوى فان درفال (*Van der Waal*)

وتتولد هذه القوى بين الذرات أو الجزيئات بشكل عام، وهي تظهر فقط عندما لا توجد قوى ربط أخرى أعظم منها قيمةً فتطغى عليها. وتنشأ هذه القوى بين الذرات المتعادلة أو الجزيئات مثل ذرات الغازات الخاملة (Ne, Ar, Kr) أو الجزيئات (O_2, N_2, H_2, CO, CH_4). ولنأخذ ذرة الهيليوم مثالاً لبيان كيفية نشوء هذه القوى.

فهي ذرة متعادلة وللشحنات الالكترونية تماثل كروي فيها ، ومتوسط العزم الكهربائي (dipole moment) لها يساوي صفراً. ولكن في كل لحظة من اللحظات المتتالية توجد الالكترونات في نقاط مختلفة من الفضاء مما يؤدي إلى ظهور عزم كهربائي متغير وآنيّ. أنظر الشكل (2–1)

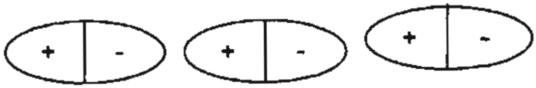


الشكل (2–1)

وعندما تقترب ذرّتا الهيليوم من بعضهما البعض فإن حركة الالكترونات في أحداهما تؤثر على حركة الالكترونات في الأخرى مما يؤدي إلى نشوء عزوم كهربائية آنية ومتغيرة فيهما ، وبالتالي إلى قوى تجاذب أو تنافر. إذ أن العزم الكهربائي للأولى يؤدي إلى ظهور عزم للثانية بالتأثير، ويحصل التفاعل بين العزمين. وقوى التجاذب أكثر احتمالاً لأنها تؤدي إلى خفض طاقة النظام. ويمكن حساب طاقة التفاعل بين العزمين ، والنتيجة النهائية لذلك هي أن:

$$E = -\frac{A}{r^6} \qquad (A \text{ ثابت})$$

أما أذا كانت جزيئات المادة تمتلك عزماً كهربائياً ذاتياً (كجزيئات الماء) فإن اقترابها من بعضها البعض يؤدي نتيجة التفاعل الكهربائي بين العزوم إلى ترتيبها بشكل محدد



وتكون طاقة التفاعل بينها على النحو:

$$E = -\frac{A'}{r^6}$$

أي أن قوى فان درفال الجاذبة سواء كانت بين العزوم الآنية المتغيرة، أو بين العزوم الذاتية الثابتة هي قوى ضعيفة وقصيرة المدى وتعتمد على مقلوب المسافة بين العزوم مرفوعة للقوة السادسة. وأليك بعض قيم طاقة الربط بين الجزيئات لهذا النوع من القوى:

Ne : – 0.02 eV/atom N_2 : – 0.07 eV/molecule

Ar : – 0.08 eV/atom CO : – 0.09 eV/molecule

Kr : – 0.11 eV/atom CH_4 : – 0.11 eV/molecule

أما قوى التنافر بين الذرات أو الجزيئات فتتولد عند اقترابها من بعضها اقتراباً كبيراً بحيث يحصل تنافر بين السحب الالكترونية في كل من الذرتين المتقاربتين، وينشأ عن هذا التنافر طاقة وضع كهربائية موجبة يمكن كتابتها على النحو:

$$E = \frac{C}{r^n}$$

حيث: $n = 11$ or 12

وتوجد قيمة n من النتائج التجريبية، ثم مقارنة هذه النتائج مع حساب الطاقة الكلية. ومن خلال إضافة طاقة التنافر إلى طاقة التجاذب نحصل على الطاقة الكلية:

$$E = A\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right) \text{ .... (1–1)}$$

ومن تفاضل E بالنسبة للمسافة r نحصل على القيمة الدنيا للطاقة عندما $r_o = (2)^{1/6}\sigma$ أو $r_o = 1.12\sigma$. وعند هذه القيمة (r_0) تأخذ الطاقة أقل قيمة لها وهي تساوي $E_o = -\frac{A}{4}$. ويمثل المقدار σ قيمة r التي تكون الطاقة عندها تساوي صفراً.

ومن الأشكال الأخرى لتمثيل طاقة التنافر هو الاعتماد الأسي على المسافة:

$$E_{rep} = Be^{-r/\rho}$$

أي أن الطاقة الكلية تكون على النحو:

$$E = -\frac{A}{r^6} + Be^{-r/\rho} \text{ .... (1–2)}$$

ويمكن حساب r_0 في هذه الحالة بدلالة كل من A, B, ρ. وفي جميع الحالات تكون ρ صغيرة جدا بالمقارنة مع المسافة بين الذرتين، وعندئذ فإن طاقة التنافر لا تغير طاقة الربط بين الذرتين إلا بمقدار ضئيل (حوالي10٪).

ومع أن هذا النموذج يعطينا صورة مفيدة لقوى فان درفال إلا أنه يبقى نموذجاً وصفياً لأن واقع الحال أكثر تعقيداً من ذلك. إذ أن هذه القوى لا تؤثر في بعد واحد فقط، كما أن تذبذب العزوم الناشئة عن حركة الإلكترونات في الذرتين ليس دائماً توافقياً بسيطاً.

1–1–2 الرابطة الأيونية (*Ionic Bond*)

تتألف البلورات الأيونية من أيونات سالبة وأخرى موجبة، وتنشأ طاقة الربط بين هذه الأيونات عن القوى الكهربائية بينها. وتأخذ هذه الأيونات التوزيع الإلكتروني

المشابه للغازات الخاملة، وذلك بأن تكتسب الذرة إلكتروناً فتصبح أيوناً سالباً أو أن تفقد إلكتروناً فتصبح أيوناً موجباً. ومن الأمثلة عن ذلك ذرات المعادن القلوية (alkali metals) التي يوجد فيها إلكترون واحد في المدار الأخير ضعيف الاتصال مع النواة ويسهل انفصاله عنها. وبالمقابل فإن العناصر الهالوجينية (halides) ينقصها إلكترون واحد حتى يصبح المدار الأخير فيها كامل الامتلاء بالإلكترونات.

Alkali Metals	Halides
Li : $2s^1$	F : $2p^5$
Na : $3s^1$	Cl : $3p^5$
K : $4s^1$	Br : $4p^5$
Cs : $6s^1$	I : $5p^5$

فعندما يفقد الصوديوم مثلاً إلكترونا واحداً يصبح التوزيع الإلكتروني فيه $2p^6$ ويشبه في ذلك الغاز الخامل (Ne)، وتتحول ذرة الصوديوم إلى ايون الصوديوم Na^+.

وبالمقابل إذا اكتسب الكلورين إلكتروناً واحداً يصبح التوزيع الإلكتروني فيه $3p^6$ ويشبه في ذلك الغاز الخامل (Ar)، وتتحول ذرة الكلور إلى ايون الكلور Cl^-.

وعندما يتحد الايون السالب مع الايون الموجب، نحصل على البلورة الأيونية

$$Na^+ + Cl^- \rightarrow NaCl + 7.9\ eV$$

(غاز) (غاز) (صلب)

ويتم الإتحاد بسبب قوة الجذب بينهما (قانون كولم)، وتكون طاقة الوضع الكهربائية لهما تساوي

$$E = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o r}$$

حيث q هي الشحنة الكهربائية على كل منهما ، r المسافة بينهما. ويقتربان من بعضهما (بسبب قوة الجذب) إلى حد معين حين تبدأ قوى التنافر بالظهور عندما تصبح r صغيرة وتزداد هذه القوة مع نقصان المسافة. وإذا اعتبرنا أن قوة التنافر تؤدي إلى طاقة وضع طاردة على النحو:

$$E_{rep} = \frac{B}{r^n}$$

فإن الطاقة الكلية للنظام تصبح تساوي

$$E = \frac{B}{r^n} - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(1–3)}$$

وبإجراء التفاضل نحصل على قيمة r عندما تكون الطاقة أقل ما يمكن، وتسمى هذه المسافة $r = r_o$ بمسافة الاتزان، ثم نعوض بالمعادلة السابقة فنحصل على الطاقة الدنيا

$$E_{min} = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

وهذه الطاقة هي طاقة الربط لزوج واحد من الأيونات. ولكن البلورة تشتمل على عدد كبير جداً من الأيونات السالبة والموجبة مرتبة حسب البناء البلوري، ففي بلورة الملح NaCl مثلاً يحيط بكل ذرة من ذرات الصوديوم ما يلي من الذرات:

6 ذرات من الكلورين (−) على مسافة r_o

12 ذرة من الصوديوم (+) وعلى مسافة $\sqrt{2}\, r_o$

8 ذرات من الكلورين (−) وعلى مسافة $\sqrt{3}\, r_o$

6 ذرات من الصوديوم (+) وعلى مسافة $2\, r_o$

وهكذا ...

وبناء على ذلك فإن طاقة كولم الكهربائية تساوي

$$E=-\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(6-\frac{12}{\sqrt{2}}+\frac{8}{\sqrt{3}}-\frac{6}{2}+....\right)=\frac{-q^2\alpha}{4\pi\varepsilon_o r_o}$$

ويسمى الثابت α بثابت مادلونج، وتختلف قيمته باختلاف نوع البناء البلوري للمادة. واليك قيمة α لبعض أنواع البلورات:

البناء البلوري	α
NaCl	1.747
CsCl	1.763
ZnS	1.638

وعليه فإن طاقة الربط الكلية لبلورة مؤلفة من N من هذه الجزيئات (NaCl) يساوي

$$E_o=-\frac{q^2\alpha N}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1-\frac{1}{n}\right)\ ....\ (1\text{–}4)$$

وكثيراً ما يُعتمد الشكل الأسي (exponential) لطاقة التنافر بدلاً من $\left(\frac{1}{r^n}\right)$، اي أن

$$E_{rep}=Be^{-r/\rho}$$

فتصبح الطاقة الكلية للنظام

$$E=-\frac{q^2\alpha}{4\pi\varepsilon_o r}+Be^{-r/\rho}$$

وبإجراء التفاضل للحصول على أقل قيمة للطاقة، ثم التعويض عن B بدلالة r_o، نحصل على

$$B = \frac{\alpha\rho q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o^2} e^{r_o/\rho}$$

وبالتالي فإن الطاقة الكلية تساوي

$$E = -\frac{q^2\alpha}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1 - \frac{\rho r}{r_o^2} e^{(r_o - r)/\rho}\right)$$

وعندما تكون $r = r_o$ (وضع الاتزان) فإن

$$E_o = -\frac{q^2\alpha}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1 - \frac{\rho}{r_o}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1\text{–}5)$$

ويمكن إيجاد قيمة تقريبية للثابت ρ من خلال قياس معامل الانضغاط κ للبلورة الصلبة (compressibility) حيث أن هذا المعامل يساوي

$$\frac{1}{\kappa} = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2})_{r=r_o}$$

وقد وجد أن قيمة ρ لملح الطعام (NaCl) تساوي 0.32Å

وللبلورة (KBr) تساوي 0.33Å

وللبلورة (LiI) تساوي 0.36 Å

وفي المعدل فان $\frac{\rho}{r_o} \sim 0.1 - 0.12$

وبعد هذا التحليل لقوى الجذب والتنافر والطاقة المتولدة عنهما، نورد فيما يلي طاقة الربط الأيونية لبعض هذه البلورات

البلورة	r_o	E_o
LiF	2.01 Å	10.52 eV/ion pair
LiBr	2.75	8.24
NaCl	2.82	7.93
NaI	3.24	7.08
KCl	3.15	7.20
KBr	3.30	6.88

3–1–1 الرابطة التشاركية (*Covalent Bond*)

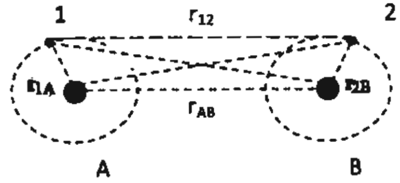
إن هذه الرابطة قوية، إذ أن طاقة الربط الناشئة عنها تعادل طاقة الربط الأيونية (من نفس الرتبة، أي حوالي 10eV/molecule). ومن المواد التي ترتبط ذراتها بهذه الرابطة التشاركية الجزيئات الثنائية مثل H_2, N_2, O_2, F_2... وهي في حالة الصلابة، كما أن هذه الرابطة موجودة بين ذرات المواد شبه الموصلة مثل Si، Ge، $C_{(diamond)}$، وفي كثير من المواد العضوية الصلبة المؤلفة من الهيدروجين والكربون، وبعض المركبات مثل H_2O, NH_3,SiC وغيرها.

ومن الواضح أن الذرات من نفس النوع لا يمكن أن تغير من التوزيع الإلكتروني فيها بحيث تتكون أيونات سالبة وأخرى موجبة، بل إن هذه الرابطة التشاركية تنشا بين الذرات (حين اقترابها من بعضها البعض) عندما تشترك ذرتان متجاورتان في زوج واحد أو أكثر من الإلكترونات الموجودة في المدار الأخير لكل منهما الذي يكون عدد الإلكترونات فيه غير مكتمل. ومن الأمثلة على ذلك: $H(1s^1)$، $C(2s^2\,2p^2)$، $Si(3s^2\,3p^2)$، $O_2(2s^2\,2p^4)$، $Cl(3s^2\,3p^5)$.

وفي جميع هذه الذرات يكون المدار الأخير غير ممتلئ بالإلكترونات فالهيدروجين ينقصه إلكترون واحد، والكربون ينقصه أربعة إلكترونات، والأكسجين ينقصه اثنان من الإلكترونات وهكذا.

ولنأخذ الهيدروجين مثلاً، إذ يوجد في كل ذرة إلكترون واحد عندما تكون الذرتان متباعدتين، وتكون طاقة كل منهما تساوي E_o (طاقتها وهي في المستوى الأرضي). وعندما تقتربان من بعضهما إلى مسافة لا تزيد عن بضعة أنجستروم تتداخل السحابتان الالكترونيتان فيهما، وترتفع احتمالية انتقال الإلكترون من الذرة التي هو فيها إلى الذرة الأخرى، ولا يمكن القول بأن هذا الإلكترون موجود في الذرة الأولى وذاك الإلكترون في الذرة الثانية، بل هو نظام واحد ينتمي فيه كل من الإلكترونين إلى الذرتين في آن واحد. وفي هذه الحالة التي تشترك فيها الذرتان في احتضان الإلكترونيْن في نفس الوقت تتغير فيها الدالة الموجية (ψ) للنظام وبالتالي يتغير توزيع الشحنة الإلكترونية $|\psi|^2$ وتتغير الطاقة الكلية للنظام. وينشأ عن ذلك زيادة في كثافة الشحنة الإلكترونية في المنطقة بين الذرتين مما يؤدي إلى سحب الذرتين نحو بعضهما إلى أقرب مسافة ممكنة وإلى خفض طاقة الوضع الكهربائية بينهما إلى أقل ما يمكن (قيمة أقل من $2E_o$).

هذه هي الصورة الوصفية لكيفية نشوء الرابطة التشاركية بين الذرات. أما الحسابات الكمية لحالة هذا النظام فتبدأ بإيجاد الهاملتونيون للنظام ثم الدالة الموجية لهذه الحالة التشاركية، ومن ثم إيجاد طاقة الربط التشاركية:



وبالنظر إلى الشكل نرى بأن طاقة الوضع الكهربائية للنظام

$$V=\frac{e^2}{r_{AB}}-\frac{e^2}{r_{1A}}-\frac{e^2}{r_{1B}}-\frac{e^2}{r_{2A}}-\frac{e^2}{r_{2B}}+\frac{e^2}{r_{12}}$$

وبالتالي فإن الهاملتونيون للنظام يساوي

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right)+V$$

إي أن معادلة شرودنجر للإلكترونين هي:

$$H\psi=E\psi$$

حيث تعتمد الدالة الموجية على مواضع الإلكترونين (r_1,r_2) وعلى الحالة الأسبينية (spin) لكل منهما:

$$\psi=\psi\left(r_1,r_2,s_1,s_2\right)$$

ولا يمكن الحصول على حل تام لمعادلة شرودنجر بوجود جميع الحدود الواردة في H، إذ لا بد من إجراء بعض التقريب ليصبح الهاملتونيون كما يلي

$$H=-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2+\frac{e^2}{r_{1A}}\right)-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2+\frac{e^2}{r_{1B}}\right)+H' \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1\text{–}6)$$

حيث

$$H'=\frac{e^2}{r_{12}}+\frac{e^2}{r_{AB}}-\frac{e^2}{r_{1B}}-\frac{e^2}{r_{2A}}$$

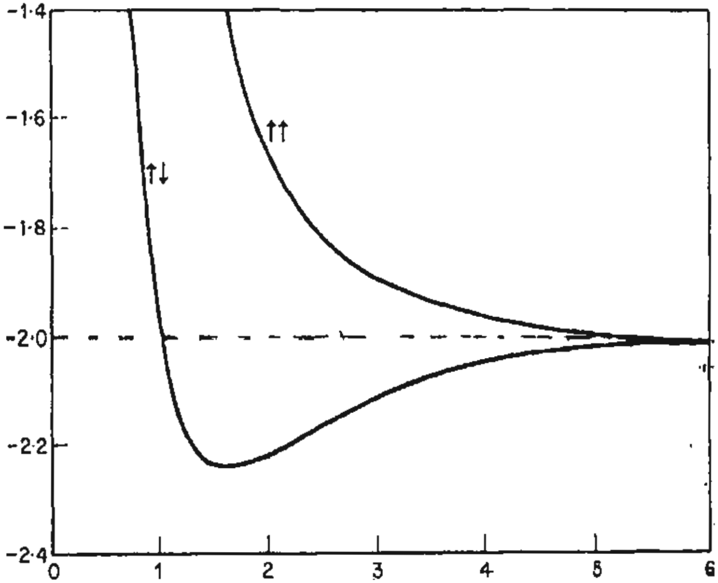
وبمعالجة المسألة باستخدام ميكانيكا الكم، وإدخال مفهوم الجسيمات المتماثلة (Identical Particles) نجد أن الدالة الموجية للنظام إما أن تكون دالة متماثلة (Symmetric) أو غير متماثلة (Antisymmetric):

$$\psi_s=\left(\psi_\alpha\left(r_1\right)\psi_\beta\left(r_2\right)+\psi_\alpha\left(r_2\right)\psi_\beta\left(r_1\right)\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1\text{–}7)$$

$$\psi_A = \left(\psi_\alpha(r_1)\psi_\beta(r_2) - \psi_\alpha(r_2)\psi_\beta(r_1)\right)$$ أو

وتكون الدالة متماثلة عندما يكون الزخمان الاسبينيان للإلكترونين متعاكسين (↓↑) وغير متماثلة عندما يكون الزخمان متوازيين (↑↑). والحالة الأولى هي الحالة المستقرة التي تكون الطاقة الكلية فيها سالبة وأقل من $2E_o$ (انظر الشكل 3–1)

ويتضح مما سبق أن جزيء الهيدروجين لا يتكون في الحالة غير المتماثلة بسبب ما تؤدي إليه هذه الحالة من زيادة في طاقة النظام. وبناء على ذلك فإن الإلكترونين في الرابطة التشاركية يتزاوجان في حالة يكون فيها الزخم المغزلي لأحدهما معاكساً للزخم المغزلي للآخر حتى تكون الرابطة قوية ومستقرة.



الشكل (1.3): الطاقة على المحور الرأسي هي مقدار الزيادة أو النقصان عن $2E_o$.

ومن خصائص هذه الرابطة أن الذرة الواحدة تتحد مع عدد محدود من جاراتها. فذرة الهيدروجين تتحد مع ذرة واحدة فقط من جاراتها، أما ذرة الكربون فتتحد مع أربع ذرات أخرى مكونة أربع روابط مع جاراتها حتى يمتلئ المستوى 2p فيها

C
H : H   C : C : C
C : C : C
C

وكذلك فإن ذرة الكلور تتحد مع ذرة أخرى بحيث يمتلئ المستوى 3p لكل منها

وليس من الضروري دائماً أن تكون الذرات المتشاركة في هذا النوع من الرابطة متشابهه، إذ يمكن أن تتشارك ذرات الكلور مع الهيدروجين

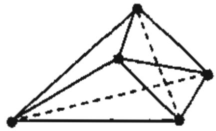
H:H + Cl:Cl = 2 H:Cl

أو ذرات الكربون مع الهيدروجين

H
H : C : H ⟶ CH_4
H

أي أن هذه الرابطة تجعل المستوى الأخير للذرات المتشاركة مملوءاً بالإلكترونات بعد أن كان ناقصاً والذرة منفردة.

كما تتميز هذه الرابطة التشاركية بأن لها اتجاهاً محدداً في الفضاء، وأفضل مثال على ذلك الرابطة بين ذرات الكربون حيث تكون الذرة الواحدة في مركز (tetrahedron) ومرتبطة مع أربع ذرات موجودة في رؤوس هذا الهرم الرباعي (أنظر الشكل 4-1)



(الشكل 4-1)

وإليك قيمة طاقة الرابطة التشاركية لبعض المواد الصلبة:

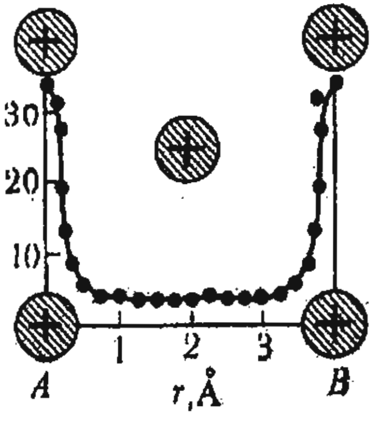
المادة	الطاقة
N_2	9.8 eV/molecule
H_2	4.5
Diamond	7
Ge	3.63
Si	4.5

4-1-1 الرابطة الفلزية (*Metallic Bond*)

ترتبط ذرات هذه المواد الفلزية برابطة تختلف عن الرابطة التشاركية أو الأيونية. ومن الأمثلة على هذه المواد فلز الصوديوم (Na) وفلز النحاس (Cu) وفلز الفضة (Ag). وعدد الكترونات التكافؤ في هذه المواد قليل (إما إلكترون واحد أو أثنين) وهي بعيدة عن النواة (3s, 4s, 5s) وضعيفة الارتباط بها. لذا فإن الذرة الواحدة

لا يمكن لها أن تقيم رابطة تشاركية إلا مع ذرة واحدة فقط، ولكن عدد الذرات المجاورة لذرة واحدة من النحاس في البلورة النحاسية مثلاً يساوي اثنتي عشرة ذرة.

وبناءاً على ما سبق فإن الرابطة الفلزية تنشأ عن انفصال إلكترون التكافؤ عن الذرة التي هو فيها وانسيابه بحرية داخل الجسم الصلب غير مرتبط بأي ذرة معينة. أي أن صورة المادة الفلزية هي عدد كبير من الأيونات الموجبة (Na^+ أو Cu^+) المرتبة بانتظام والمغمورة في "بحر" من الإلكترونات الحرة التي انفصلت من المستوى 3s في ذرات الصوديوم أو من المستوى 4s في ذرات النحاس. وتكون كثافة توزيع الشحنات منتظمة فوق معظم المسافة بين الذرتين، ولا ترتفع هذه الكثافة إلا قريباً جداً من الذرة بسبب الإلكترونات في المستويات الداخلية في الذرة (أنظر الشكل 1.5).



الشكل (1.5): توزيع الكثافة الإلكترونية لفلز الألمنيوم.

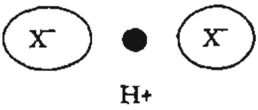
وفي ضوء هذه الصورة فإن الرابطة الفلزية تنشأ عن التفاعل بين الأيونات الموجبة والغاز الإلكتروني المحيط بها. ونتيجة لهذا التفاعل تنخفض الطاقة الحركية لهذه الإلكترونات الحرة عن طاقتها الحركية وهي في المستوى 3s، وذلك لأن حركة الإلكترونات بين الأيونات الموجبة تسبب قوى جذب تجعل الأيونات تقترب

من بعضها إلى أن تصبح قوى التنافر بينها مساوية لقوى الجذب التي أحدثتها الإلكترونات.

إن الرابطة الفلزية هي رابطة جماعية تشارك فيها جميع الذرات بتحرير إلكتروناتها التي تساهم بمجموعها في صنع الرابطة الفلزية. أي أن قوى الربط هنا ليست ثنائية (بين جسمين) أو مركزية أو ذات مدى قصير. والمعالجة الكمية للتفاعلات المختلفة الموجودة في هذه الرابطة ليست سهلة وتعطي نتائج تقريبية. وتتراوح قيمة طاقة الربط في الفلزات ما بين (1–4 eV/atom).

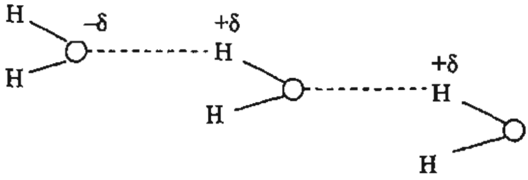
5–1–1 الرابطة الهيدروجينية (*Hydrogen Bond*)

وهي رابطة تنشأ بين ذرة من الهيدروجين وذرة أخرى ذات كهربائية سالبة شديدة (electronegative) مثل ذرة الأكسجين أو الفلورين أو الكلورين. فإذا وقعت ذرة الهيدروجين بين ذرتين من هذا النوع ذي الكهربائية السالبة فإن هاتين الذرتين تقتربان من بعضهما بسبب الشحنة الموجبة على ذرة الهيدروجين.



ويساعد الحجم الصغير لذرة الهيدروجين على اقترابها من الذرة الأخرى ذات الكهربائية السالبة التي تجذب الإلكترون نحوها بشدة فتكتسب بالتأثير شحنة سالبة صغيرة ($-\delta$) بينما تكتسب ذرة الهيدروجين شحنة موجبة صغيرة ($+\delta$)، وبذلك تتولد هذه الرابطة نتيجة قوة الجذب الكهربائية بين هاتين الشحنتين.

وأحسن مثال على هذه الرابطة ما يحصل لجزيئات الماء عندما تتحول إلى جليد، إذ يحصل الارتباط (O–H) بين ذرة أكسجين من جزيء ما وذرة الهيدروجين من جزيء آخر من جزيئات الماء (انظر الشكل 1.6)



الشكل (1.6)

والرابطة الهيدروجينية هي تلك المشار إليها بالخط المنقط في الشكل، وطاقة الربط الكهربائية هذه صغيرة نسبياً وهي تتراوح ما بين 0.1–0.5 eV/atom فهي أقل من طاقة الربط التشاركية بحوالي عشر مرات. وتبقى بعض هذه الروابط الهيدروجينية قائمة بين جزيئات الماء عندما يذوب الجليد، وهي التي تجعل درجة غليان الماء عالية وطاقة التبخر عالية كذلك.

وبالإضافة إلى دور هذه الرابطة في تشكيل الخصائص الفيزيائية لجزيئات الماء، فإن لها دوراً رئيسياً في تكوين المبلمرات لبعض المركبات مثل $HF, NH_4F,$ HCN؛ كما تساعد أيضاً في فهم خصائص الكثير من المواد العضوية، والكثير من المواد البيولوجية (البروتينات والأحماض النووية).

وفي ضوء ما تقدم من وصف للأنواع المختلفة من الروابط بين الذرات أو الجزيئات نرى بأن رابطة فان درفال هي أضعفها ولكنها أوسعها انتشاراً حيث أنها تعمل على الربط بين الجزيئات أو الذرات التي اكتمل فيها عدد الإلكترونات في مداراتها الداخلية. وهذه الرابطة هي المسؤولة عن وجود الغازات الخاملة والهيدروجين والأكسجين والنيتروجين والكثير من المواد العضوية وغير العضوية في حالة السيولة وفي حالة الصلابة. ونظراً لضعف هذه الرابطة فإن المواد الصلبة القائمة عليها تكون في العادة غير مستقرة وسريعة التبخر ودرجة ذوبانها منخفضة.

أما الرابطة الأيونية فهي أقوى بكثير من رابطة فان درفال، وهي رابطة كيميائية مثالية موجودة في كثير من مركبات العناصر (أكاسيد، كبريتيدات، نيترات، وهالوجينات الفلزات). وبسبب قوة هذه الرابطة تكون المواد القائمة عليها صلبة ودرجة ذوبانها عالية.

والرابطة التشاركية أيضاً قوية وموجودة في كثير من المواد العضوية وغير العضوية والمركبات الفلزية. كما أن الرابطة الفلزية تقارب الرابطة التشاركية في قوتها ولكن طبيعة كل منهما تختلف عن الأخرى.

أما الرابطة الهيدروجينية فهي رابطة ضعيفة ولكنها تلعب دوراً هاماً في كثير من المواد والجزيئات الكبيرة جداً الموجودة في الأنظمة العضوية والبيولوجية.

2–1 البناء البلوري (*Crystal Structure*)

عندما تقترب الذرات أو الجزيئات من بعضها تنشأ بينها قوى الجذب والتنافر إلى أن تصبح المسافة بين الجسيمات المتجاورة تساوي $r = r_o$ وهي المسافة التي تكون طاقة الربط عندها قد وصلت حدها الأدنى بين الجسيمات، وعندئذ فإن هذه الجسيمات تصل إلى حالة من الاتزان المستقر، وتكون قد انتظمت في ترتيب دقيق على مسافة r_o من بعضها البعض في الفضاء ذي الأبعاد الثلاثة وضمن بناء داخلي منظم مكونة (البلورة crystal). ويبقى هذا البناء البلوري مستقراً ما دامت طاقة الربط الداخلية أكبر من طاقة الحركة الحرارية (thermal motion) للجسيمات، وتبقى هذه الجسيمات التي تتألف منها البلورة ثابتة في أماكنها ولا تستطيع مغادرتها. والحركة الوحيدة الممكنة لهذه الجسيمات (عند التسخين) هي أن تتحرك حركة اهتزازية حول مواضع سكونها (استقرارها).

وحتى نتمكن من وصف البناء الداخلي للبلورة (كيفية ترتيب الذرات في الفضاء الثلاثي) علينا أولاً أن نستخدم ونعرّف مفهوم الشبيكة (Lattice).

1-2-1 الشبيكة والتماثل الازاحي

تتكون البلورة المثالية من تكرار منظم لوحدات بناء متماثلة في النوع والشكل والاتجاه. وتسمى وحدة البناء الواحدة (الوحدة الأساسية basis)، وهي قد تكون ذرة واحدة أو جزيء واحد أو مجموعة من الذرات أو الجزيئات. ويسهل علينا دراسة وفهم الخصائص الفيزيائية للبلورات إذا افترضنا وجود هذا التكرار المنتظم لوحدات البناء على هيئة شبيكة في الفضاء الثلاثي. ونعرّف الشبيكة بأنها مجموعة لا نهائية من النقاط المنتشرة في الفضاء بشكل دوري منتظم بحيث تكون البيئة حول أي نقطة منها مماثلة للبيئة حول أي نقطة أخرى، أي أن الصورة التي تشاهدها عندما تكون عند نقطة ما تتطابق تماماً مع الصورة عند أي نقطة أخرى. وترتبط هذه النقاط داخل الشبيكة بمتجهات إزاحية (Translation Vectors)، فالنقطتان r, r' مثلاً يربطهما المتجه T كما يلي:

$$r' = r + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} = r + T \quad \text{.................. (1–8)}$$

حيث تمثل المتجهات $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ أصغر المسافات بين النقاط المتجاورة في الأبعاد الثلاثة (X,Y,Z)، وتسمى بالمتجهات الأولية (primitive vectors). فالشبيكة أذن مفهوم رياضي تخيلي، ويتكون البناء البلوري عندما توضع الوحدة البنائية (basis) على كل نقطة من نقاط الشبيكة، أي أن

البناء البلوري = الشبيكة + الوحدة البنائية

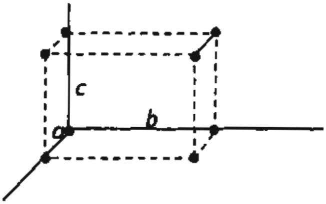
وعندما نريد وصف البناء البلوري علينا أن نحدد أولاً ما هي الشبيكة، ثم نحدد المتجهات الأولية $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ والزوايا بينها وبعد ذلك نختار الوحدة البنائية التي توضع عند كل نقطة في الشبيكة.

وتسمى الشبيكة المعرفة بالعلاقة (1–8) بشبيكة برافس (Bravias) والتي ترتبط نقاطها بالمتجهات الإزاحية.

$$T = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

حيث n_1, n_2, n_3 أعداد موجبة أو سالبة

أما حجم متوازي المستطيلات (parallelepiped) الذي تكون المتجهات الأولية اضلاعاً له فهو يساوي $\Omega = \vec{a}.(\vec{b} \times \vec{c})$ ، ويسمى بالخلية الأولية (primitive cell). وهو يمثل أصغر حجم ممكن داخل الشبيكة.



ومن تعريف المتجه الإزاحي T نرى بأن اختيار مجموع المتجهات الأولية (a,b,c) ليس اختياراً وحيداً لا ثاني له، بل يمكن لنا أن نصف شبيكة برافس باختيار مجموعة أخرى من المتجهات الأولية مثل (a', b', c') بدلاً من (a, b, c) على أن ترتبط المجموعتان بالعلاقة:

$$a' = \alpha_{11}\vec{a} + \alpha_{12}\vec{b} + \alpha_{13}\vec{c}$$

$$b' = \alpha_{21}a + \alpha_{22}b + \alpha_{23}c$$

$$c' = \alpha_{31}a + \alpha_{32}b + \alpha_{33}c$$

أي أن:

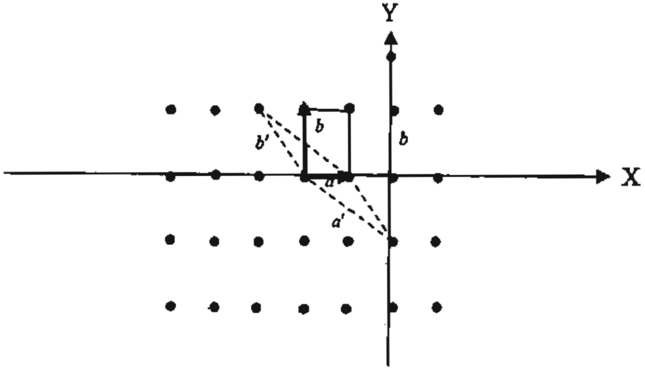
$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = (M)\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1\text{–}9)$$

حيث α_{ij} أعداد صحيحة، وقيمة المحدد (determinant) للمصفوفة M تساوي الواحد أي $|M| = 1$. كما أن M^{-1} هي أيضاً مصفوفة من أعداد صحيحة وقيمة المحدد لها تساوي الواحد. وعليه فالمجموعتان متكافئتان في وصف الشبيكة. ويظهر أيضاً مما سبق بأن حجم الخلية الأولية في المجموعة الأولى يساوي حجمها في المجموعة الثانية

$$\Omega = \vec{a}.(\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{a}'.(\vec{b}' \times \vec{c}') \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(1–10)}$$

أي أن حجم الخلية الأولية لا يعتمد على اختيار المتجهات الأولية، ولذا يفضل اختيار الخلية الأولية التي تتمتع بأكبر قدر من التماثل في الفضاء.

وحتى نوضح هذه المفاهيم نأخذ مثالاً لشبيكة مستطيلة ذات بعدين فقط، وفيها متجهان أوليان هما $\vec{a}, \vec{b}$ (انظر الشكل 1.7)



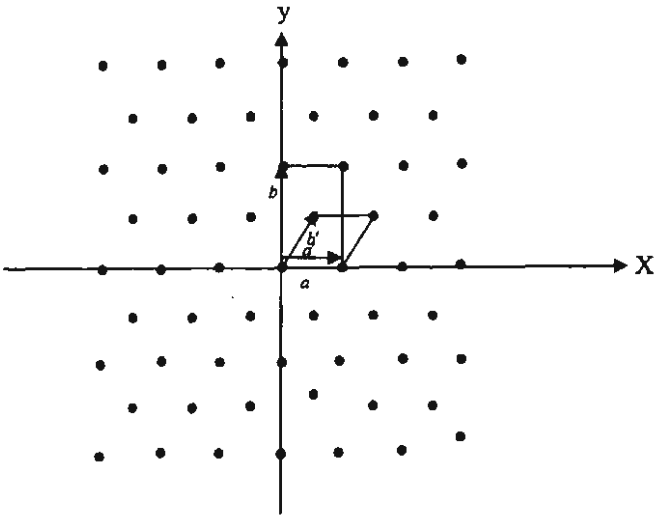
الشكل (1.7)

والمتجهان $\vec{a}, \vec{b}$ هما $a=(a,0,0)$, $b=(0,b,0)$، ويمكن اختيار متجهين آخرين لوصف نفس الشبيكة (كما هو مبين في الشكل) هما $b' = (-a,b,0)$ ، $a' = (2a,-b,0)$ ومن الواضح أن المجموعتين مرتبطتان بالمصفوفة M كما يلي:

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

حيث أن محدد المصفوفة يساوي واحداً. ويظهر من الشكل بأن المجموعتين متكافئتان، وأن حجم الخلية الأولية هو نفسه في الحالتين. ولكن الاختيار الأول أفضل لان الخلية الأولية فيه مستطيلة، بينما الخلية الأولية مائلة الأضلاع في الاختيار الثاني. والخلية الأولية هي أصغر حجم ممكن ضمن الشبيكة، وهي تشتمل على نقطة واحدة فقط من نقاط الشبيكة. ففي المثال السابق نرى بأن النقطة الواحدة مشتركة بين أربع خلايا أولية متجاورة. لذا فإن الخلية الأولية الواحدة تشتمل على ¼ نقطة من كل زاوية من الزوايا الأربع وهي بذلك تشتمل على نقطة واحدة. ومن تكرار الخلية الأولية في الفضاء تتكون البلورة كاملة، ولهذا فإن للخلية الأولية أهمية خاصة في الحسابات النظرية لتحديد الحالات الكمية للإلكترونات، وفي تعريف مناطق برلوان.

ومن الشكل (1.8) نرى بأن جميع نقاط الشبيكة يمكن أن توصف باستخدام خلايا غير أولية تسمى خلايا عادية (conventional). وهي أكبر من الخلية الأولية، بل هي تشتمل على عدد صحيح من الخلايا الأولية، وعلى عدد مماثل من نقاط الشبيكة. وكمثال على ذلك نأخذ شبيكة مستطيلة ذات نقطة مركزية (أنظر الشكل) (مع نقطة في مركز المستطيل)



الشكل (1.8)

وفي هذا الشكل نختار المتجهات الأولية: $a'=(a,0,0)$ ، $b'=\left(\frac{a}{2},\frac{b}{2},0\right)$

ويكون حجم الخلية الأولية يساوي $\frac{ab}{2}$ وهو أصغر حجم ممكن في هذه الشبيكة. ويمكن كذلك أن نصف الشبيكة باختيار خلية أخرى مستطيلة الشكل مساحتها ضعف مساحة الخلية الأولية ويوجد في مركز المستطيل نقطة ثانية من نقاط الشبيكة. أما متجهات هذه الخلية العادية فهي $b=(0,b,0)$, $a=(a,0,0)$ وهي ترتبط مع المتجهات الأولية بالمصفوفة

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix}$$

وقيمة المحدد لهذه المصفوفة يساوي $|M| = 2$ وليس واحداً، اذ أن الخلية العادية تشتمل على خليتين أوليتين وعلى نقطتين من نقاط الشبيكة.

وتساعد الخلية العادية في الوصف التصويري لكثير من البلورات، ولكنها لا تمثل الوحدة البنائية الصغرى التي بتكرارها تتكون البلورة. وفي كثير من

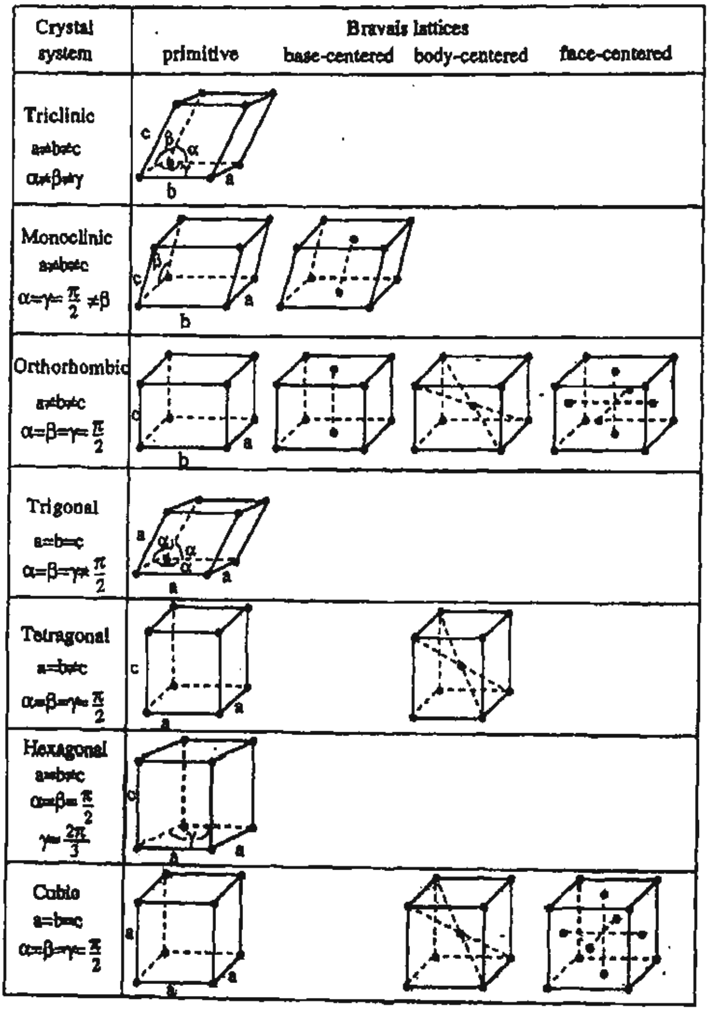
المعالجات التي تعتمد على التماثل الازاحي يجب استخدام الخلية الأولية والمتجهات الأولية وليس العادية.

أما عدد أنواع شبائك (lattices) برافس في فضاء ذي بعدين أو في فضاء ذي ثلاثة أبعاد فيعتمد على أنواع عمليات التماثل (symmetry operations) الانتقالية أو الدورانية أو الانعكاسية التي تجعل الشبيكة في حالةٍ تُماثل تماماً الحالة التي كانت فيها قبل إجراء العملية. وعمليات الانتقال تكون باستخدام المتجه T، أما العمليات الدورانية فتكون بإدارة الشبيكة حول محور يمر في إحدى نقاط الشبيكة بزاوية معينة. وقد وجد أن العمليات الدورانية التي تجعل الشبيكة لا تتغير هي الدوران بزاوية $\left(\frac{2\pi}{n}\right)$ حيث n=1,2,3,4,6، ولا يمكن لشبيكة أن تعود كما كانت عند تدويرها بزاوية تساوي $\left(\frac{2\pi}{5}\right)$ أو $\left(\frac{2\pi}{7}\right)$. أما عمليات الانعكاس فهي تلك التي تبدو فيها الشبيكة مماثلة لصورتها في مستوى يمر بإحدى نقاط الشبيكة.

وإذا أردنا بناء شبيكة لا تتغير تحت تأثير بعض هذه العمليات أو كلها فلا بد من وضع بعض القيود على المتجهات الأولية a,b,c والزوايا بينها. وقد أمكن تحديد خمسة أنواع من الشبائك في الفضاء ذي البعدين:

الشبيكة المربعة	$\varphi = 90^\circ$	$\lvert a\rvert = \lvert b\rvert$
الشبيكة المستطيلة	$\varphi = 90^\circ$	$\lvert a\rvert \neq \lvert b\rvert$
الشبيكة المستطيلة ذات المركز	$\varphi = 90^\circ$	$\lvert a\rvert \neq \lvert b\rvert$
الشبيكة السداسية	$\varphi = 120^\circ$	$\lvert a\rvert = \lvert b\rvert$
الشبيكة المائلة (oblique)	$\varphi \neq 90^\circ$	$\lvert a\rvert \neq \lvert b\rvert$

أما في الفضاء ذي الأبعاد الثلاثية فإن عمليات التماثل قد أدّت إلى تحديد أربعة عشر نوعاً من شبائك برافس. وهي مبينة في الشكل (1.9)

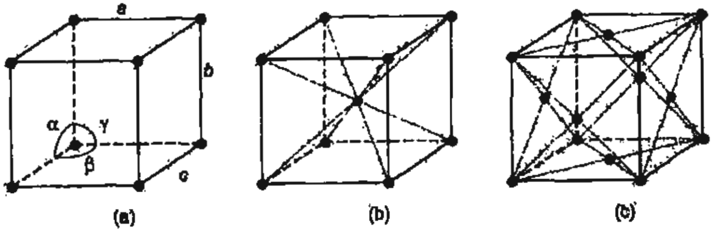


الشكل (1.9): شبائك برافس (أربع عشرة شبيكة).

مع الانتباه أن الخلايا المبينة في هذا الشكل هي خلايا عادية (conventional) وليست أولية.

وأكثر هذه الشبائك تماثلاً وسهولة في المعالجة هي البلورات المكعبة (cubic). وهي ثلاثة أنواع:

- المكعبة البسيطة (simple cubic) ويرمز لها بالرمز sc.
- المكعبة مع نقطة في مركز المكعب (body–centered) ويرمز لها بالرمز bcc.
- المكعبة مع نقطة في مركز كل وجه من وجوه المكعب (face–centered) ويرمز لها بالرمز fcc. (انظر الشكل 1.10)



الشكل (1.10): (a) المكعبة البسيطة. (b) المكعبة مع نقطة في مركز المكعب. (c) المكعبة مع نقطة في مركز كل وجه من وجوه المكعب

ومن يريد التعرف على هذه الأنواع وأشكالها وخصائصها وعمليات التماثل الممكنة فيها فيمكنه الرجوع إلى بعض المراجع التي تبحث في علم البلورات (Crystallography).

وحتى يكتمل الوصف الهندسي للبلورة يجب تحديد المتجهات الأولية والخلية الأولية كما ذكرنا سابقاً، كما يجب تحديد أنواع الذرات أو الأيونات أو الجزيئات داخل الخلية الأولية ومواضع هذه الذرات أو الأيونات أو الجزيئات. والبلورات البسيطة هي تلك التي تشتمل الخلية الأولية فيها على ذرة واحدة فقط. أما أذا اشتملت الخلية

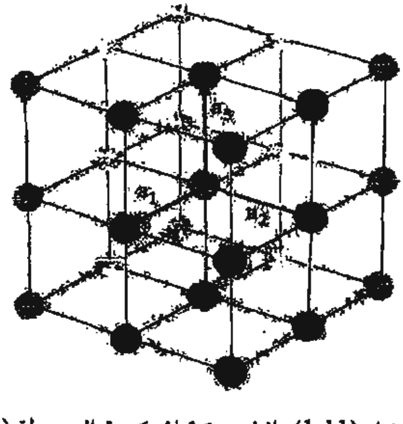
الأولية على ذرتين أو أكثر فإن البلورة (أو الشبيكة) تصبح مركبة، أي كأنها مؤلفة من عدد من الشبائك البسيطة المتداخلة (sub lattices). ويوجد في نقاط كل واحدة من هذه الشبائك المتداخلة نفس النوع من الذرات.

1-2-2 الوصف الهندسي لبعض أنواع البلورات

إن أكثر البلورات الموجودة في الطبيعة تماثلاً وأسهلها معالجة هي البلورات المكعبة. وسنأخذ أمثلة منها ونبين الخلية العادية والخلية الأولية والمتجهات الأولية ومواضع الذرات داخل الخلية في كل مثل من هذه الأمثلة. وأبسط أنواع الخلية المكعبة هي المكعبة البسيطة (sc)، والمتجهات الأولية فيها هي:

$$\vec{a}_1 = a(1,0,0)$$
$$\vec{a}_2 = a(0,1,0)$$
$$\vec{a}_3 = a(0,0,1)$$

والخلية الأولية فيها هي مكعب حجمه a^3، وفي رأس كل زاوية يوجد ذرة واحدة، وعدد أقرب الذرات المجاورة التي تحيط بالذرة الواحدة ست ذرات (انظر الشكل 1.11).



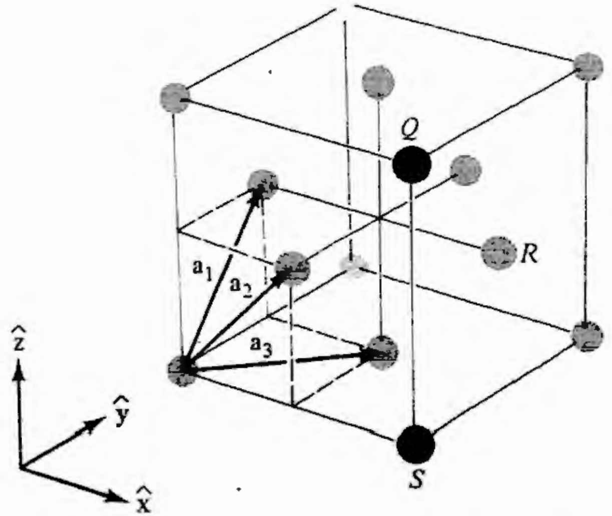
الشكل (1.11): الشبيكة المكعبة البسيطة (sc).

وتتكرر هذه الخلايا الأولية (البنائية) إلى مدى بعيد في الاتجاهات الثلاثة مكونة البلورة.

أما الأنواع الأخرى للخلية المكعبة فهي: المكعبة مركزية الوجه (fcc) والمكعبة مركزية الحجم (bcc):

أ- الشبيكة المكعبة مركزية الوجه

وهي التي نحصل عليها إذا أضفنا إلى الشبيكة المكعبة البسيطة نقطة أخرى إضافية في مركز كل وجه من وجوه المكعب الستة. (انظر الشكل 1.12).



الشكل (1.12): الشبيكة المكعبة مركزية الوجه (fcc)

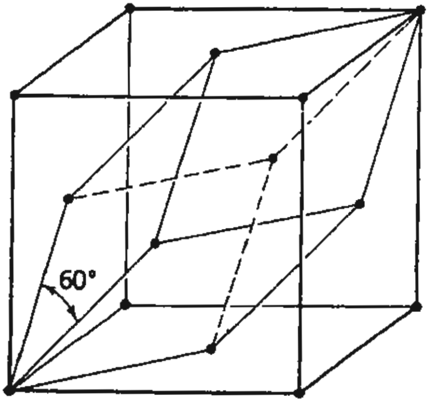
ومن الشكل نرى بان المتجهات الأولية لهذه الشبيكة (أقصر المسافات بين الذرات الموجودة في نقاط الشبيكة) هي:

$$\bar{a}_1 = \frac{a}{2}(0,1,1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1,0,1)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1,1,0)$$

وكذلك فإن الخلية الأولية (أصغر حجم) هي متوازي المستطيلات الذي نحصل عليه من هذه المتجهات الأولية الثلاثة (انظر الشكل 1.13).



الشكل (1.13): الخلية الأولية للشبيكة (fcc).

لاحظ أيضاً أن هذه المتجهات الثلاثة ترتبط معًا كما يلي:

$$-a_1 + a_2 + a_3 = a(1,0,0)$$

$$a_1 - a_2 + a_3 = a(0,1,0)$$

$$a_1 + a_2 - a_3 = a(0,0,1)$$

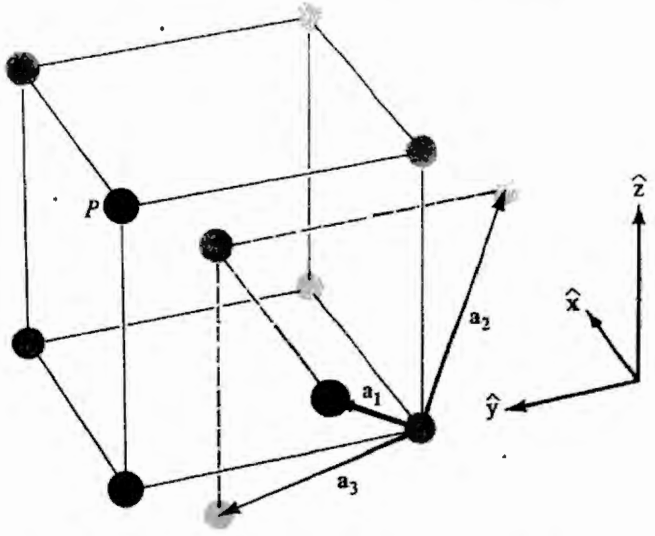
كما أن حجم الخلية الأولية يساوي $\Omega = \vec{a}_1 . (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{a^3}{4}$

أي أن حجم الخلية الأولية (والتي تمثل الوحدة البنائية للبلورة) يعادل ¼ حجم الخلية العادية. كما أن عدد النقاط داخل الخلية العادية يساوي أربع نقاط

($8\times\frac{1}{8}+\frac{1}{2}\times 6$) وبذلك فإن الخلية الأولية تشتمل على نقطة واحدة. أما عدد أقرب الذرات المجاورة (nearest neighbors) التي تحيط بالذرة الواحدة فهو يساوي اثنتي عشرة ذرة وعلى مسافة $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ منها. ومن المواد الصلبة التي تتبلور على هذا الشكل (fcc) الغازات الخاملة (Ne, Ar, Kr, Xe) وهي في حالة الصلابة، كما أن البناء البلوري لبعض العناصر هو أيضًا من هذا النوع ومنها (Ag, Al, Au, Cu, Pd, Pt, Pb, Pr, Sr).

ب- الشبيكة المكعبة مركزية الحجم

وهي التي نحصل عليها إذا أضفنا إلى الشبيكة المكعبة البسيطة نقطة أخرى إضافية في مركز المكعب (انظر الشكل 1.14)، ويظهر من هذا الشكل بأن المتجهات الأولية لهذه الشبيكة (اقصر مسافة بين النقاط) هي



الشكل (1.14): الشبيكة المكعبة مركزية الجسم (bcc).

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-1,1,1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1,-1,1)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1,1,-1)$$

لاحظ أن:

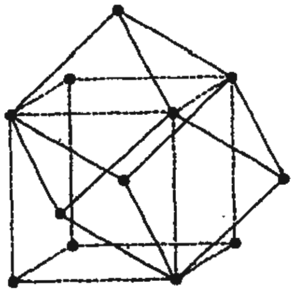
$$\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1,1,1)$$

وكذلك:

$$a_2 + a_3 = a(1,0,0)$$
$$a_1 + a_3 = a(0,1,0)$$
$$a_1 + a_2 = a(0,0,1)$$

أما الخلية الأولية فهي متوازي المستطيلات الذي أضلاعه a_1, a_2, a_3 (انظر الشكل 1.15) وحجمها يساوي

$$\Omega = \vec{a}_1 .(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{a^3}{2}$$



الشكل (1.15): الخلية الأولية للشبيكة (bcc).

أي أن حجم الخلية العادية يعادل ضعف حجم الخلية الأولية. ومن الواضح أن الخلية العادية تحتوي على نقطتين من نقاط الشبيكة ($8\times\frac{1}{8}+1$). أما عدد أقرب الذرات المجاورة التي تحيط بالذرة الواحدة فهو يساوي ثماني ذرات وعلى مسافة $\frac{a\sqrt{3}}{2}$ منها.

ومن المواد التي تتبلور على هذا الشكل (bcc) العناصر القلوية (Li, Na, K, Rb, Cs) وعناصر أخرى مثل Cr ، Mo ، W ، Fe ، Ba.

ومن الجدير بالذكر في هذين النوعين من البلورات اللذين وصفناهما أن جميع نقاط الشبيكة مسكونة بنوع واحد من الذرات، ففي بلورة الفضة (Ag) مثلاً توجد ذرة فضة في كل رأس من رؤوس المكعب وفي مركز كل وجه من وجوه المكعب، إذ هي من النوع (fcc). أما في بلورة الحديد (Fe) فتوجد ذرة حديد في كل رأس من رؤوس المكعب وذرة في مركز المكعب، إذ هي من نوع (bcc). أي أنهما بلورات أحادية الذرة، كما أن الخلية الأولية الواحدة في كل منهما تشتمل على ذرة واحدة فقط.

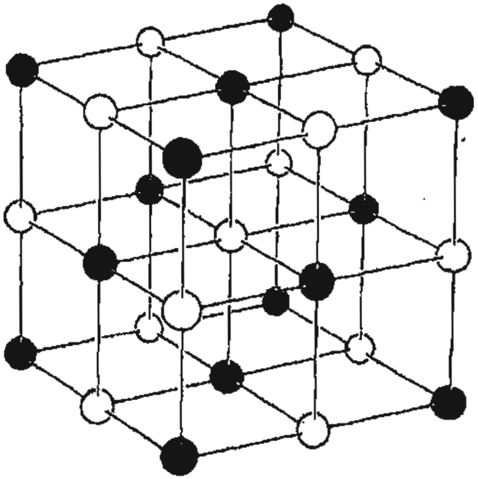
ونسأل الآن ماذا لو كانت البلورة أكثر تعقيداً وكانت مؤلفة من نوعين من الذرات أو أكثر؟ ومن الأمثلة على ذلك بلورة كلوريد الصوديوم (NaCl) وبلورة كلوريد السيزيوم (CsCl) وبلورة ZnS وبلورة $BaTiO_3$ وغيرها.

ويمكن لنا أن نصف هذه البلورات باستخدام فضاء الشبائك المكعبة مع خلايا أولية أكثر تعقيداً. واليك وصفاً لبعض هذه البلورات.

ج – البناء البلوري لكلوريد الصوديوم

وتتألف هذه البلورات من عدد متساوٍ من ايونات الصوديوم (Na^+ cations) وأيونات الكلور (Cl^- anions) مرتبة بالتوالي على نقاط شبيكة مكعبة بحيث

يحيط بكل أيون ستة أيونات من النوع الأخر، اي يحيط بأيون الصوديوم مثلاً اقرب ستة أيونات من الكلور وعلى مسافة $\frac{a}{2}$ (انظر الشكل 1.16)، كما يحيط بأيون الكلور أقرب ستة أيونات من الصوديوم. ومن الواضح من هذا الشكل أن هذا البناء البلوري يمكن وصفه بأنه يتألف من شبيكتين من النوع (fcc) متداخلتين معاً بحيث تشتمل الشبيكة الأولى على أيونات الصوديوم والثانية على أيونات الكلور.



الشكل (1.16): البناء البلوري لكلوريد الصوديوم حيث يمثل النوع الأول من الأيونات بالكرة السوداء والنوع الثاني بالكرة البيضاء.

أما المتجهات الأولية فهي نفس متجهات الشبيكة المكعبة مركزية الوجه fcc: $a_1 = \frac{a}{2}(0.1.1)$ ، $a_2 = \frac{a}{2}(1.0.1)$ ، $a_3 = \frac{a}{2}(1.1.0)$ اما مواضع الأيونات فتكون كما يلي:

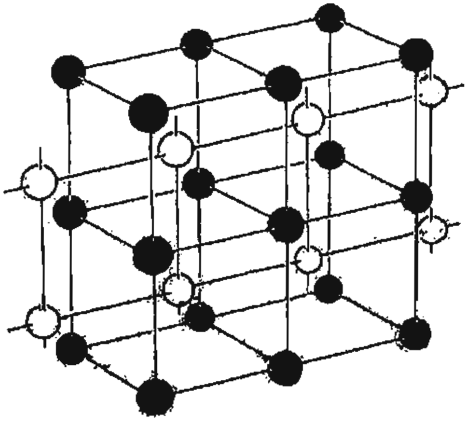
$(Na^+):(0,0,0)$ $\qquad$ $(Cl^-):\frac{a}{2}(1,1,1)$

وكما ذكرنا فإن أقرب النقاط إلى أحد الأيونات ستة أيونات من النوع الأخر وعلى مسافة $\frac{a}{2}$ منه ، أما الأيونات التي تلي في القرب فعددها أثنا عشر أيوناً من نفس النوع وعلى مسافة $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ ومن المواد التي تتبلور على شكل هذا البناء :

LiF, NaBr, KCl, KI, AgCl, MgO, CaO, BaS

د- البناء البلوري لكلوريد السيزيوم

وفي هذا النوع أيضاً يوجد عدد متساو من أيونات السيزيوم (Cs^+) وأيونات الكلور (Cl^-) مرتبة على شبيكة مكعبة من النوع (bcc) بحيث يكون الأيون Cs^+ مثلاً في مركز المكعب والأيونات Cl^- على رؤوس المكعب، أي أن الأيون الواحد يحيط به أقرب ثمانية أيونات من النوع الآخر وعلى مسافة $\frac{a\sqrt{3}}{2}$ منه (انظر الشكل 1.17).



الشكل (1.17): البناء البلوري لكلوريد السيزيوم.

ويتضح من هذا الشكل بأنه يمكن وصف هذا البناء البلوري من تداخل شبيكتين من النوع المكعب البسيط (sc) بحيث تشتمل الشبيكة الأولى على ذرات الكلور والثانية على ذرات السيزيوم.

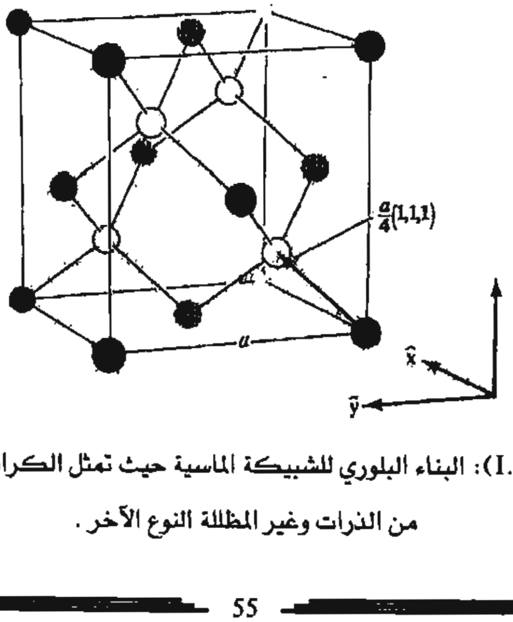
وتكون المتجهات الأولية كما هي في الشبيكة المكعبة البسيطة، ومواضع الأيونات

$$(Cl^-):(0,0,0) \qquad (Cs^+):\frac{a}{2}(1,1,1)$$

وتشتمل الخلية الأولية على ذرتين: ذرة من Cs^+ وأخرى من Cl^-. ومن الأمثلة على هذا النوع من البلورات CsCl, CsBr, CsI, TlCl

هـ- البناء البلوري الماسي (Diamond Structure)

وقد سمي بهذا الاسم نسبة إلى ترتيب ذرات الكربون في بلورة الماس. وفي هذا البناء يحيط بكل ذرة أربع ذرات على هيئة هرم رباعي (tetrahedral). ويمكن وصف هذا البناء بأنه عبارة عن تداخل شبيكتين من نوع (fcc) مع إزاحة أحدهما بمقدار $\frac{a}{4}$ (انظر الشكل 1.18)، أي أن المتجهات الأولية هي نفس المتجهات في الشبيكة fcc.



الشكل (I.18): البناء البلوري للشبيكة الماسية حيث تمثل الكرات المظللة نوعًا من الذرات وغير المظللة النوع الآخر.

أما مواضع الذرات فهي:

$$C:(0,0,0) \qquad C:\frac{a}{4}(1,1,1)$$

هذا في حالة بلورة الماس حيث تكون الذرات الموجودة في نقاط الشبيكة الأولى هي نفسها الموجودة في الشبيكة الثانية.

أما في المواد المركبة ولها نفس البناء البلوري فإن الذرات الموجودة في الشبيكة الأولى تختلف عن الذرات الموجودة في الشبيكة الثانية كما هو الحال في شبيكة ZnS مثلاً وعندئذ فإن مواضع الذرات:

$$Zn:(0,0,0) \qquad S:\frac{a}{4}(1,1,1)$$

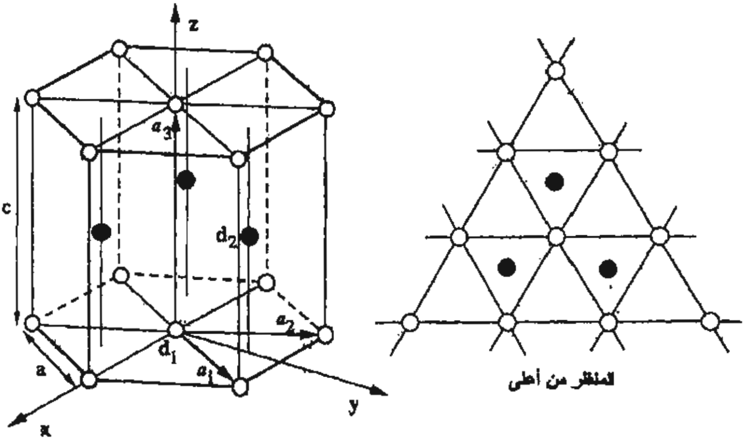
أي أن الذرة الواحدة يحيط بها أربع ذرات من النوع الآخر وعلى مسافة $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ منها.

ومن المواد التي تتبلور على هذا الشكل: الكربون C، والجرمانيوم Ge والسيلكون Si وكثير من المواد المركبة مثل ZnS, AgI, CuCl, GaAs, InAs, GaSb, CdTe, HgTe.

و– البناء السداسي المرصوص Hexagonal Close– packed (hcp)

ويمكن وصف هذا البناء البلوري بان نضع ستة مثلثات متساوية الأضلاع ومشتركة في رأس واحد في مستوى واحد (أو شكل سداسي منتظم مع نقطة في مركزه) كما هو مبين في الشكل (1.19). ثم نضع فوق هذا المستوى وعلى مسافة $\frac{c}{2}$ على المحور Z الرآسي مستوى آخر من المثلثات المتساوية الأضلاع بحيث تقع فوق مراكز ثلاثة من المثلثات في المستوى الأول: فوق مركز المثلث الأول، ثم نقفز عن

الذي يليه، ثم فوق مركز الثاني وهكذا. ثم نكرر ترتيب هذه المستويات فيكون المستوى الثالث مطابقاً للمستوى الأول ويبعد عنه مسافة c، ثم يقع المستوى الرابع فوق المستوى الثاني ويكون مطابقاً له وهكذا ...



الشكل (1.19): البناء البلوري السداسي المرصوص

ونرى من الشكل بان المتجهات الأولية هي

$$\bar{a}_1 = a\left(\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},0\right)$$

$$\bar{a}_2 = a\left(-\tfrac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},0\right)$$

$$\bar{a}_3 = c(0,0,1)$$

كما أن مواضع الذرات تكون على النحو

$$(A):(0,0,0) \qquad (B):\left(0,\frac{a}{\sqrt{3}},\frac{c}{2}\right)$$

ويمكن تصور البناء البلوري (hcp) بأنه يتألف من شبيكتين سداسيتين متداخلتين، وان الذرات الموجودة في نقاط الشبيكة الأولى هي نفسها الموجودة في نقاط الشبيكة الثانية. ولو اعتبرنا الذرات كرات صلبة نصف قطرها يساوي r_0 وهي متلامسة فإن $a = 2r_0$ في المستوى السداسي الأول. وإذا تلامست الذرات في المستويين الأول والذي فوقه أيضاً فإن المسافة $\sqrt{\left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2+\left(\frac{c}{2}\right)^2}$ تساوي أيضاً $2r_0$ أي $\frac{a^2}{3}+\frac{c^2}{4}=4r_o^{\,2}$. ولذلك فإن النسبة المثالية $\frac{c}{a}$ في هذا البناء تساوي

$$\frac{c}{a}=\sqrt{\frac{8}{3}}=1.633$$

وتتحقق هذه النسبة بشكل تقريبي في بلورات بعض الفلزات التي تتبلور على هذا الشكل (hcp):

النسبة $\frac{c}{a}$	الفلز
1.56	Be
1.89	Cd
1.63	Ce
1.62	La
1.62	Mg
1.59	Ti
1.86	Zn

أما عدد أقرب الذرات التي تحيط بذرة واحدة فهو يساوي اثنتي عشرة ذرة، ستة منها في المستوى الأول، وثلاثة في المستوى فوقها، وثلاثة في المستوى تحتها.

مسائل

1- تعطى طاقة التفاعل بين ذرتين متجاورتين المسافة بينهما "r" بالعلاقة:

$$E=-\frac{\alpha}{r}+\frac{\beta}{r^{8}}$$

- جد قيمة r عند وضع الاتزان، وكذلك قيمة E.
- أثبت أن قيمة طاقة الجذب تساوي ثماني أمثال طاقة التنافر عند وضع الاتزان.
- إذا سُحبت الذرتان عن بعضهما البعض، فعلى أي مسافة يكون انفصالهما سهلاً (عندما تكون القوة أقل ما يمكن).
- احسب معامل الانضغاط الحجمي للمادة $K=-\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}$ حيث V هو حجم المادة (وهو يساوي $V=Nr^{3}$)، كما أن $P=-\frac{\partial E}{\partial V}$. (مع العلم بأن $E=\frac{-\alpha}{r}+\frac{\beta}{r^{n}}$).

2- إذا كانت المتجهات الأولية لبلورة ما هي

$$a_1=3\vec{i}\quad,\qquad a_2=3\vec{j}\quad,\qquad a_3=\frac{3}{2}\left(i+j+k\right)$$

حيث $\vec{i},\vec{j},\vec{k}$ هي المتجهات الأحادية في الاتجاهات الثلاثة x, y, z

فما هو نوع هذه البلورة، وما حجم كل من الخلية العادية، والخلية الأولية.

3- إذا اعتبرنا الذرات كرات صلبة متماسّة داخل البلورة، فما نسبة حجم الاشغال في خلية بلورة من النوع (bcc)، ومن النوع (fcc).

الفصل الثاني

الشبيكة المقلوبة وحيود الأشعة عن البلورات

الفصل الثاني
الشبيكة المقلوبة وحيود الأشعة عن البلورات

2–1 الشبيكة المقلوبة (*Reciprocal Lattice*)

لما كانت البلورات تتصف بالتماثل الإزاحي، فإن كثيرًا من الخواص الفيزيائية، مثل الكثافة الإلكترونية أو الجهد الكهربائي بين الذرات، يكون لها نفس القيمة في كل خلية من خلايا البلورة. أي أن قيم هذه الخواص تتكرر بانتظام من خلية إلى أخرى. ويعني ذلك أننا نستطيع وصف هذه الخواص بواسطة دوال دورية منتظمة تحقق الشرط:

$$F(r + T) = F(r) \qquad (2.1)$$

لجميع قيم r وقيم T (متجه إزاحي) في فضاء الشبيكة.

ويمكن أن ننشر هذه الدوال الدورية على هيئة متوالية فورييه (Fourier Series) من دوال جيبية أو أسية. ولو أخذنا دالة دورية تكرر نفسها بانتظام كل مسافة مقدارها "d" في بعد واحد، أي $F(x + d) = F(x)$، فإنه يمكن نشرها على النحو:

$$F(x) = \sum C_n e^{\frac{2\pi n}{d}ix} \qquad (2.2)$$

حيث n عدد صحيح. وللبلورة في ثلاثة أبعاد فإن الدالة الدورية F(r) يمكن نشرها على النحو

$$F(r) = \sum_G C_G e^{iG\cdot r} \qquad (2.3)$$

ومن الشرط (2.1) نجد أن مجموعة المتجهات $\vec{G}$ يجب أن تحقق الشرط

$$e^{i\,G.T}=1 \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (2.4)$$

أو بمعنى آخر $G.T=2\pi$ (عدد صحيح)

وحيث أن مجموعة المتجهات T تشكل شبيكة ثلاثية الأبعاد، فإن مجموعة المتجهات G تشكل أيضاً شبيكة ثلاثية الأبعاد ولكن وحداتها هي مقلوب وحدات الطول (m^{-1}). ومن هنا جاء أسم الشبيكة المقلوبة التي تمثلها المتجهات G.

وعليه فإن دراسة البلورات فيزيائيًا تقتضي أن نُعرف شبيكة مقلوبة في فضاء مقلوب إضافة إلى الشبيكة العادية في الفضاء العادي.

ولو أخذنا بلورة عادية ومتجهاتها الأولية هي $\vec{a}_1,\vec{a}_2,\vec{a}_3$ فإننا نعرف المتجهات الأولية للشبيكة المقلوبة المناظرة لها على النحو $\vec{g}_1,\vec{g}_2,\vec{g}_3$ بحيث أن

$$\vec{a}_i.\vec{g}_j=2\pi\delta_{ij} \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (2.5)$$

(حيث $\delta_{ij}=1 \quad i=j \quad , \quad \delta_{ij}=0 \quad i\neq j$)

ويظهر من هذا التعريف بأن المتجه g_1 يكون متعامدًا مع كل من $\vec{a}_2,\vec{a}_3$ أي أنه يكون موازيًا للمتجه $\vec{a}_2\times\vec{a}_3$. بينما تحدد العلاقة $a_1.g_1=2\pi$ قيمة g_1. وبنفس الطريقة تحدد المتجهات الأخرى، فنحصل على التعريف:

$$\vec{g}_1=\frac{2\pi}{\Omega}\vec{a}_2\times\vec{a}_3 \quad , \quad \vec{g}_2=\frac{2\pi}{\Omega}\vec{a}_3\times\vec{a}_1 \quad , \quad \vec{g}_3=\frac{2\pi}{\Omega}\vec{a}_1\times\vec{a}_2 \;\ldots\ldots\ (2.6)$$

حيث Ω هو حجم الخلية الأولية في الشبيكة العادية $\Omega=\vec{a}_1.(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)$.

وعليه فإن جميع النقاط التي تمثلها المتجهات (g_m) تشكل الشبيكة المقلوبة

$$g_m=m_1\vec{g}_1+m_2\vec{g}_2+m_3\vec{g}_3 \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (2.7)$$

حيث m_1,m_2,m_3 أعداد صحيحة

ومن الواضح من هذا التعريف أن حاصل ضرب أي متجه من الشبيكة المقلوبة مع أي متجه من الشبيكة العادية يساوي:

$$g_m.r_n = (m_1 g_1 + m_2 g_2 + m_3 g_3).(n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3)$$

$$= 2\pi \text{ (عدد صحيح) } \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.8)$$

كما أن أي متجه $\bar{q}$ يحقق هذه العلاقة (($\bar{q}.r_n = 2\pi$ (عدد صحيح)) يجب أن يكون واحدًا من متجهات الشبيكة المقلوبة.

ومن الجدير بالملاحظة هنا أن المتجه الموجي $\bar{k}$ للأمواج الكهرومغناطيسية المستوية الممثلة بالدالة $e^{i\bar{k}.\bar{r}}$ له وحدات الطول المقلوب (m^{-1}) ويمكن تمثيله في الفضاء المقلوب ($\bar{g}_m$). ويكون للأمواج الكهرومغناطيسية المستوية خاصية الدورية التي للشبيكة إذا كان المتجه الموجي يساوي أحد المتجهات في الشبيكة المقلوبة، أي أنه اذا كان $\bar{k} = \bar{g}_m$ فإن

$$F(r) = e^{ik.r} = e^{ig_m.r} = e^{ig_m.(r+r_n)} = e^{ig_m.r}.e^{ig_m.r_n} = e^{ig_m.r}$$

أي أن الدالة الموجية $F(r)$ لا تتغير إذا انتقلنا من $\bar{r} \to \bar{r} + \bar{r}_n$.

وكما أن حجم الخلية الأولية في الشبيكة العادية $\Omega = a_1.(a_2 \times a_3)$ هو أصغر حجم فيها، فإن حجم الخلية الأولية في الشبيكة المقلوبة هو أيضًا كذلك وهو يساوي:

$$\Omega_k = g_1.(g_2 \times g_3)$$

$$= \frac{(2\pi)^3}{\Omega^3}\, \bar{a}_2 \times \bar{a}_3.[(a_3 \times a_1)\times(a_1 \times a_2)]$$

$$= \frac{(2\pi)^3}{\Omega^3}\,(a_2 \times a_3.a_1)^2 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \quad \ldots\ldots\ldots (2.9)$$

حيث استخدمت علاقة الضرب الاتجاهي لضرب ثلاث متجهات

$\vec{A}\times\vec{B}\times\vec{C}=\vec{B}(\vec{A}.\vec{C})-\vec{C}(\vec{A}.\vec{B})$.

أي أن حجم الخلية الأولية في الشبيكة المقلوبة يتناسب مع مقلوب حجم الخلية الأولية في الشبيكة العادية.

2-1-1 الشبيكة المقلوبة لبعض البلورات

- من السهل أن تجد بأن الشبيكة المقلوبة للشبيكة المكعبة البسيطة (sc) هي أيضا مكعبة بسيطة حيث أن

$$\vec{a}_1=a(1,0,0)$$
$$a_2=a(0,1,0)$$
$$a_3=a(0,0,1)$$

وباستخدام تعريف المتجهات الأولية للشبيكة المقلوبة فإننا نحصل على:

$$g_1=\frac{2\pi}{a}(1,0,0)\qquad g_2=\frac{2\pi}{a}(0,1,0)\qquad g_3=\frac{2\pi}{a}(0,0,1)$$

أي أن الشبيكة المقلوبة مكعبة أيضاً وضلع المكعب فيها $\left(\frac{2\pi}{a}\right)$ وحجم الخلية الأولية $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$.

- أما الشبيكة المكعبة مركزية الوجه (fcc) فإن

$$a_1=\frac{a}{2}(0,1,1)\quad a_2=\frac{a}{2}(1,0,1)\quad a_3=\frac{a}{2}(1,1,0)$$

وباستخدام (2.6) نحصل على

$$g_1=\frac{2\pi}{a}(-1,1,1)\qquad g_2=\frac{2\pi}{a}(1,-1,1)\qquad g_3=\frac{2\pi}{a}(1,1,-1)$$

أي أن الشبيكة المقلوبة المناظرة للنوع (fcc) هي مكعبة مركزية الحجم (bcc)

- أما إذا كانت الشبيكة العادية من النوع (bcc) فإن الشبيكة المقلوبة المناظرة لها هي من النوع (fcc).

- ولو أخذنا شبيكة سداسية عادية فإن

$$a_1 = a\left(\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},0\right),\ a_2 = \left(-\tfrac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},0\right),\ a_3 = c(0,0,1)$$

وتكون المتجهات الأولية للشبيكة المقلوبة

$$g_1 = \frac{2\pi}{a}\left(1,\frac{1}{\sqrt{3}},0\right),\ g_2 = \frac{2\pi}{a}\left(-1,\frac{1}{\sqrt{3}},0\right),\ g_3 = \frac{2\pi}{c}(0,0,1)$$

أي أن الشبيكة المقلوبة هي أيضاً شبيكة سداسية

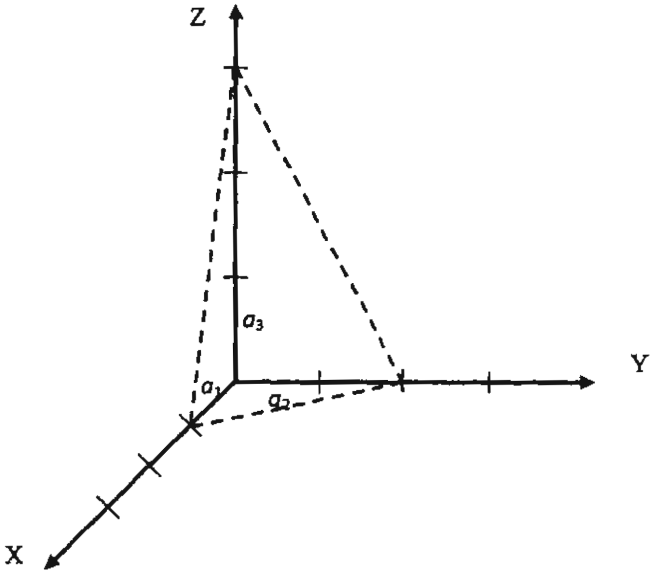
وسوف تظهر لنا أهمية الشبيكة المقلوبة عند دراسة تشتت الأشعة السينية عند المستويات البلورية داخل البلورة العادية.

2-1-2 المستويات البلورية وترقيمها

يعرف المستوى البلوري بأنه ذلك المستوى الذي يحتوي على ثلاث نقاط ليست على خط مستقيم من نقاط الشبيكة. وسوف نضع ترقيماً لهذه المستويات البلورية بحيث يساعدنا في فهم نتائج حيود الأشعة عن البلورات.

ونبدأ أولاً بتحديد المحاور البلورية الثلاثة $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ (المتجهات الأولية). ثم نجد نقاط تقاطع المستوى البلوري مع هذه المحاور الثلاثة أي n_1a_1 على المحور الأول، n_2a_2 على المحور الثاني، n_3a_3 على المحور الثالث حيث n_1, n_2, n_3 أعداد صحيحة (انظر الشكل 2.1).

وعلى سبيل المثال فإن المستوى في الشكل المجاور يقطع المحاور الثلاثة في النقاط $1a_1, 2a_2, 3a_3$



الشكل (2.1)

نأخذ الآن مقلوب هذه الأعداد الصحيحة فنحصل على $\left(1,\frac{1}{2},\frac{1}{3}\right)$ ، ثم نضرب الآن بعدد صحيح آخر لنحصل على أبسط ثلاثة أعداد. وفي المثال السابق نضرب بالعدد 6 لنحصل على $(6,3,2)$ وهي أبسط الأعداد الممكنة التي لا يمكن اختصارها، فتكون هذه الأعداد $(6,3,2)$ هي الرقم المعتمد للمستوى البلوري المبين في الشكل.

ويتضح مما سبق أن خطوات عملية الترقيم هي:

1) نجد نقاط تقاطع المستوى مع المحاور الثلاثة n_1a_1, n_2a_2, n_3a_3

2) نأخذ مقلوب الأعداد $\frac{1}{n_1},\frac{1}{n_2},\frac{1}{n_3}$ ثم نضرب بعدد صحيح p بحيث يكون الناتج هو أبسط ثلاثة أعداد، أي $\frac{p}{n_1},\frac{p}{n_2},\frac{p}{n_3}$ وتسمى هذه الأعداد الثلاثة برموز ميلر (Miller indices)، ونرمز لها بالحروف h,k,l أي $(h,k,l)\equiv\left(\frac{p}{n_1},\frac{p}{n_2},\frac{p}{n_3}\right)$. وتوصف جميع هذه المستويات المتوازية بمجموعة الأرقام h,k,l.

وعندما يقطع المستوى أحد المحاور في الجانب السالب، توضع إشارة سالب فوق الرقم (مثلاً $h,\bar{k},l$). كما أن مجموعة المستويات المتشابهة في خاصية التماثل البلوري يرمز لها هكذا $\{h,k,l\}$، ففي البلورة المكعبة مثلاً تشتمل المجموعة $\{1,1,1\}$ على المستويات:

$$(1,1,1),\ (\bar{1},\bar{1},\bar{1}),(\bar{1},\bar{1},1),(\bar{1},1,\bar{1}),(1,\bar{1},\bar{1}),(\bar{1},1,1),(1,\bar{1},1),(1,1,\bar{1})$$

وعندما لا يقطع المستوى أحد المحاور الثلاثة (أي يكون موازياً له) فإن نضع نقطة التقاطع تساوي ∞، وبالتالي فإن أحد رموز ميلر لهذا المستوى يكون مساوياً للصفر $\left(\frac{1}{\infty}\right)$، أي $(h,0,l)$ مثلاً.

أما الرموز التي تستخدم لتحديد اتجاه ما داخل البلورة فهي $[u,\upsilon,\omega]$، وهي تمثل مجموعة أصغر الأعداد الصحيحة التي تحدد مركبات المتجه (في الاتجاه المطلوب) بالنسبة للمحاور الثلاثة. فالاتجاه [100] مثلاً هو المحور الأول $\vec{a}_1$. أما الاتجاه [110] في البلورة المكعبة فهو اتجاه القطر في أحد وجوه المكعب. ونظراً لتكافؤ هذه الاتجاهات في البلورة فإن المجموعة:

$$[110],[1\bar{1}0],[\bar{1}10],[\bar{1}\bar{1}0],[101],[\bar{1}01],[011],[0\bar{1}1],\ldots..$$

وهي اثنا عشر اتجاهاً يرمز لها عادة بالرمز $\langle 110 \rangle$.

وبعد هذا التعريف بترميز ميللر للمستويات البلورية وللاتجاهات داخل البلورة فإننا نستطيع أن نبين العلاقات التالية التي تجعل الشبيكة المقلوبة ذات أهمية خاصة في فهم حيود الأشعة:

- إن كل متجه من المتجهات الأولية $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$ في الشبيكة المقلوبة يعامد مجموعة المستويات التي يحددها أي زوج من المتجهات الأولية في الشبيكة العادية، فمثلاً يكون المتجه g_1

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{\Omega}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

معامداً لكل من $\vec{a}_2, a_3$ (ولكن ليس بالضرورة موازياً للمتجه $\vec{a}_1$ إلا في البلورات المكعبة)، وبالتالي فهو يعامد جميع المستويات التي يحددها المتجهان $\vec{a}_2, \vec{a}_3$. كما أن طول هذا المتجه يتناسب مع مقلوب المسافة بين المستويات البلورية المتجاورة، وذلك لأن $\vec{a}_2 \times \vec{a}_3$ يساوي مساحة القاعدة في الخلية الأولية فيكون الارتفاع العامودي للخلية الأولية يساوي $\left(\frac{\Omega}{a_2 \times a_3}\right)$ أي يساوي $\frac{2\pi}{|g_1|}$، وهذا الارتفاع العامودي للخلية هو المسافة بين المستويات المتجاورة.

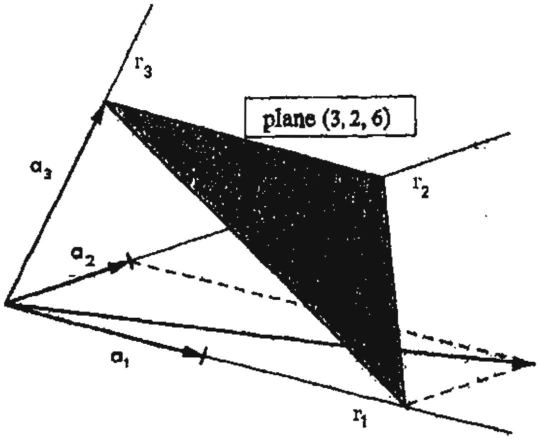
- وبشكل عام فإن المتجه $\vec{G}$ في الشبيكة المقلوبة الذي يصل من نقطة الأصل (origin) إلى النقطة (h,k,l) في الشبيكة المقلوبة يكون عامودياً على المستوى البلوري (h,k,l) في البلورة العادية، أي أن المتجه

$$G = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\,\vec{g}_3$$

يعامد المستوى البلوري ذي الرموز (h,k,l). وتوضيحاً لذلك أنظر الشكل (2.2) حيث يقطع المستوى البلوري المظلل محاور المتجهات الأولية عند النقاط

$r_1 = 2a_1$
$r_2 = 3a_2$
$r_3 = a_3$

أي أن مقلوب هذه القيم هو $\frac{1}{2},\frac{1}{3},1$ ، وعليه فإن رموز ميللر لهذا المستوى البلوري هي $(h,k,l) \equiv (3,2,6)$.



الشكل (2.2): المستوى البلوري (3,2,6)

ونلاحظ أن المتجه $\vec{G} = 3\vec{g}_1 + 2\vec{g}_2 + 6\vec{g}_3$ في الشبيكة المقلوبة يعامد المستوى المبين في الشكل حيث أن $\vec{G}.(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \vec{G}.(r_2 - r_3) = 0$

فهو (أي $\vec{G}$) يعامد المستوى الذي يشتمل على كل من $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ ، $(\vec{r}_2 - \vec{r}_3)$.

وبشكل عام فإن المتجه

$$r = n_1\vec{a}_1 - n_2\vec{a}_2$$
$$= p\left(\frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_2}{k}\right)$$

يقع ضمن المستوى المذكور، كما أن المتجه $r' = p\left(\frac{a_2}{k} - \frac{a_3}{\ell}\right)$ يقع أيضاً ضمن هذا المستوى.

وهما (أي r, r') يعامدان المتجه $\vec{G}$، وبالتالي فإن $\vec{G}$ يعامد المستوى.

- ويمكن أيضاً الحصول على نتيجة أخرى من هذا التحليل وهي أن طول المتجه $\vec{G}$ يساوي مقلوب المسافة بين المستويات (h,k,l) المتجاورة. فلو أخذنا وحدة المتجه المعامد للمستوى أي $\vec{n} = \frac{\vec{G}}{|G|}$ فإن حاصل الضرب

$$\vec{n}.\left(\frac{p}{h}\right)\vec{a}_1 = \vec{n}.\left(\frac{p}{k}\right)\vec{a}_2 = n.\left(\frac{p}{l}\right)\vec{a}_3$$

يساوي المسافة العامودية بين المستويات، أي أن

$$d_{hkl} = \vec{n}.\left(\frac{p}{h}\right)a_1 = \left(\frac{p}{h}\right)\frac{\vec{G}}{|G|}.a_1 = \frac{2\pi p}{|G|} \quad \text{.................. (2.10)}$$

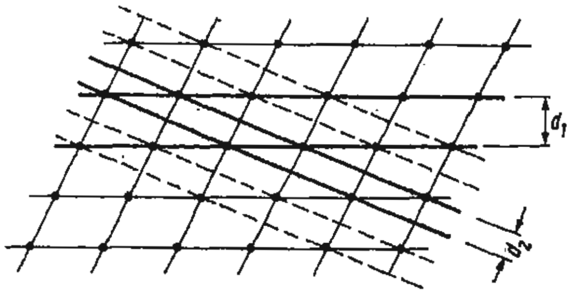
أي أن المسافة بين مستويين متجاورين في البلورة العادية الأصلية تتناسب مع مقلوب القيمة المطلقة للمتجه G من الشبيكة المقلوبة والذي يعامد هذه المستويات.

في ضوء ما تقدم فقد أصبح لدينا آلية رياضية تسهل علينا الولوج إلى موضوع حيود الأشعة عن البلورات وتفسير نماذج الحيود (Patterns) التي نحصل عليها تجريبياً عندما تتشتت الأشعة عن عينات مختلفة من البلورات من أجل تحديد نوع البناء البلوري لها.

2-2 حيود الأشعة

تستخدم تجارب حيود الأشعة عن البلورات للحصول على معلومات دقيقة وشاملة نسبياً عن البناء البلوري والمستويات البلورية وترتيب الذرات داخل البلورة.

وتُستنبط هذه المعلومات من نماذج حيود الأمواج بعد تفاعلها مع الذرات المرتبة بشكل دوري منتظم، على أن يكون الطول الموجي لهذه الأمواج من نفس رتبة المسافة الفاصلة بين الذرات. وفي هذه الحالة تلعب البلورة (من خلال ذراتها المرتبة بانتظام) دور محززة الحيود (diffraction grating) في الفضاء الثلاثي، ويكون ثابت المحززة (المسافة بين ثقبين متجاورين) هو المسافة بين المستويات البلورية المتجاورة والمارة في مواضع الذرات حسب ميلان هذه المستويات بالنسبة لمحاور البلورة الأولية (انظر الشكل 2.3)



الشكل (2.3): مجموعتان من المستويات البلورية المتوازية في شبيكة ثنائية الأبعاد

أما الأشعة المستخدمة في إجراء تجارب الحيود عن البلورات فهي إما الأشعة السينية (أمواج كهرومغناطيسية) أو أشعة إلكترونية (أمواج دي برويلي) أو أشعة نيوترونية.

ويعتمد الطول الموجي لهذه الأشعة على طاقة الفوتونات (x–rays) أو طاقة الإلكترونات أو طاقة النيوترونات:

- وفي حالة الأشعة السينية فإن طاقة الفوتون E تساوي $E=\frac{hc}{\lambda}$ أي أن الطول الموجي $\lambda=\frac{hc}{E}$ وبالتعويض نجد أن $\lambda(A^{\circ})=\frac{12.4}{E(keV)}$. وعليه فإن طاقة الفوتونات اللازمة لدراسة البناء البلوري تتراوح ما بين 10–40 keV.
- وفي حالة استخدام الأشعة الإلكترونية فإن طاقة الإلكترون تعتمد على طول موجة دي برويلي على النحو $E=\frac{p^2}{2m}=\frac{h^2}{2m\lambda^2}$، وبعد التعويض نجد أن $\lambda(A^{\circ})=\frac{12}{[E(eV)]^{1/2}}$ اي أن طاقة الإلكترونات يجب أن تكون في المدى 100–200 eV.
- أما في الأشعة النيترونية فإن طاقة النيوترون تعتمد على الطول الموجي على النحو $E=\frac{h^2}{2M\lambda^2}$ حيث M كتلة النيوترون. وبالتعويض نجد أن $\lambda(A^{\circ})=\frac{0.28}{[E(eV)]^{1/2}}$ ولو أردنا طولاً موجياً يساوي $1A^{\circ}$ فإن الطاقة الحركية للنيوترونات تكون في حدود 0.08 eV.

وجميع هذه الأشعة تتفاعل مع الترتيب الدوري المنتظم للذرات داخل الشبيكة وتخضع لنفس القوانين الهندسية (المستويات البلورية والمسافات بينها)، ولكن لكل منها خصائص مميزة تجعلها أكثر ملائمة للاستخدام في ظروف معينة.

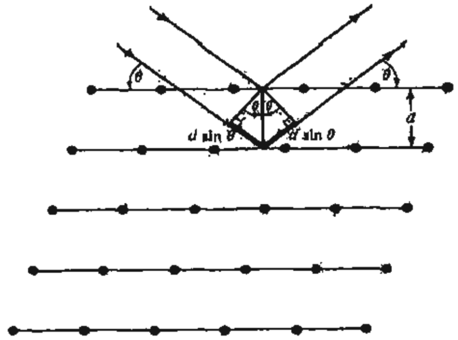
فالأشعة السينية ذات طاقة عالية ويمكنها اختراق البلورة إلى مسافات كبيرة تحت السطح، وهي تعتمد لذلك في دراسة البناء البلوري في الفضاء الثلاثي، كما أن هذه الأشعة تتفاعل مع السحابة الإلكترونية حول النواة، ولكنها لا تتأثر بالنواة الثقيلة للذرة.

أما الأشعة الإلكترونية فتتفاعل مع السحابة الإلكترونية، ولكن بسبب الشحنة الكهربائية للإلكترونات لا يمكنها الدخول إلى مسافات كبيرة تحت

السطح وهي تُفضُل غيرها في الدراسات السطحية (Surface Studies). ولما كانت النيوترونات تمتلك عزماً مغناطيسياً وليس لها شحنة كهربائية فإنها تكون أفضل من غيرها في دراسة المواد المغناطيسية حيث نستطيع من دراسة نماذج حيودها الحصول على صورة واضحة لكيفية توزيع العزوم المغناطيسية داخل البلورة. كما أنها تصلح أيضاً لدراسة البناء البلوري لبعض العناصر الخفيفة لأنها تتفاعل مباشرة مع النواة ولا تتأثر بالسحابة الإلكترونية.

1-2-2 قانون براغ (*Bragg's Law*)

اقترح العالم (W.L.Bragg) في بداية القرن العشرين نموذجاً سهلاً وتفسيراً بسيطاً لظاهرة حيود الأشعة عن البلورات. فقد افترض بأن الأشعة الساقطة على البلورة تنعكس عن المستويات البلورية(كما تنعكس الأشعة عن سطح المرآة) بحيث يعكس كل مستوى من هذه المستويات المتوازية (كالمجموعة h,k,l مثلاً) جزءاً يسيراً من الطاقة الإشعاعية ($10^{-4} - 10^{-3}$) . وعندما يحصل أن تتداخل هذه الأشعة المنعكسة عن جميع هذه المستويات المتوازية تداخلاً بنائياً تظهر نقطة بارزة أو قمة واضحة في نموذج الحيود. ويتم هذا التداخل البنائي إذا كان فرق المسار بين الشعاعين المنعكسين عن مستويين متجاورين مساوياً لعدد صحيح من الطول الموجي للأشعة (انظر الشكل 2.4).



الشكل (2.4): صورة براغ لانعكاسات الأشعة عن مجموعة من المستويات المتوازية.

أي أن شرط التداخل البنائي بين الأشعة المنعكسة هو

$2d\sin\theta = n\lambda$ .... (2.11)

حيث d هي المسافة بين مستويين متجاورين، θ الزاوية التي تصنعها الأشعة الساقطة مع المستويات البلورية. وتسمى هذه العلاقة بقانون براغ. ويعني ذلك أن نختار قيمة كل من θ, λ بحيث تتفقان في تحقيق المعادلة السابقة. ونستطيع انجاز ذلك تجريبياً أما بتثبيت قيمة λ وإدارة البلورة أمام الأشعة بحيث تواجه الأشعة جميع المستويات البلورية بزوايا مختلفة، أو بتثبيت وضع البلورة وتغيير الطول الموجي تدريجياً حتى يتحقق الشرط (2.11). ومن الواضح أن قانون براغ لا يتحقق إلا عندما يكون الطول الموجي للأشعة $\lambda \le 2d$، ولذا لا نستطيع استخدام الأشعة الضوئية العادية، بل يجب استخدام أشعة اكس حتى تكون λ من نفس رتبة d.

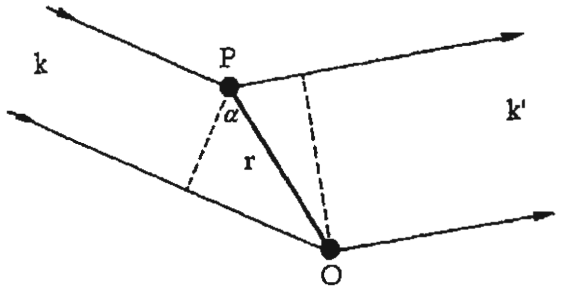
ومع أن افتراض براغ لا يتصف بالدقة العلمية حيث جعل المستويات البلورية كأنها مرايا واستخدم قوانين الضوء الهندسي لمعالجة الانعكاس عن هذه المستويات، ولم يتطرق إلى كيفية توزيع الذرات في هذه المستويات، إلا أن النتيجة التي حصل عليها – مع بساطتها – تتفق مع النتائج التي نحصل عليها من دراسة تشتت الأشعة عن مراكز التشتت – الذرات – ومن معالجتها بطريقة علمية دقيقة.

2-2-2 حساب سعة الأمواج (*Amplitude*) المشتتة

تتشتت الأشعة السينية (x–rays) نتيجة تفاعلها مع السحابة الإلكترونية للذرات الموجودة في نقاط الشبيكة والمرتبة بشكل دوري منتظم. وعليه فإن الكثافة العددية للإلكترونات داخل البلورة، $n(r)$، هي دالة دورية منتظمة، أي أن هذه الكثافة تحقق الشرط

$n(r) = n(r+T)$ .... (2.12)

ولنأخذ الآن أحد مراكز التشتت ونختار نقطتين داخل هذا المركز، احداهما عند نقطة الأصل $(r = 0)$ والثانية تبعد عن الأولى مسافة تساوي $\vec{r}$ (انظرالشكل 2.5).



الشكل (2.5): تشتت الأشعة الساقطة (k) عن مركزين O, P والأشعة المشتتة (k').

وسوف نفترض أن الشعاع الساقط لا يتفاعل إلا مرة واحدة مع الإلكترون عند النقطة P أو O، أي أن الأمواج الصادرة عن التفاعل والمشتتة (k') لا تتفاعل مرة أخرى مع الإلكترونات أي هي عملية تشتت أحادية (Single Scattering). كما أن العملية هي عملية تشتت مرن (Elastic Scattering) لا يفقد فيها الشعاع الساقط شيئاً من طاقته ولا يتغير الطول الموجي له، أي أن

$$|k| = |k'| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

والذي يتغير هو اتجاه الشعاع فقط، إذ كان يسير بالاتجاه $\vec{k}$ وأصبح في الاتجاه $\vec{k}'$ بعد التشتت. وقد استخدمنا أشعة متوازية باعتبار الأمواج أمواجًا مستوية (plane waves) حيث يقع مصدر الأشعة على مسافة من المركز أكبر كثيرًا من "r"، وكذلك الحال بالنسبة للأشعة بعد تشتتها إذ تقع الآلة الكاشفة أو الفيلم الحساس على مسافة أكبر كثيرًا من "r".

ويلاحظ من الشكل أن فرق المسار بين الأشعة الساقطة على النقطتين O,P يساوي $r\sin\alpha$ وبالتالي فإن فرق الطور (phase difference) يساوي $\frac{2\pi}{\lambda}r\sin\alpha$ وهذا المقدار يساوي $(\vec{k}.\vec{r})$. وبنفس الطريقة فإن فرق الطور بين الأشعة بعد تشتتها يساوي $(\vec{k}'.\vec{r})$ ، أي أن فرق الطور الكلي بين الموجتين يساوي

$$\Delta=(k-k').\,r=\Delta\vec{k}.\vec{r}$$

فإذا كانت الأمواج الصادرة عن O توصف بالعلاقة $\frac{Ae^{i(k'r'-\omega t)}}{r'}$ حيث A هي سعة اهتزاز الموجة الساقطة، r' المسافة إلى نقطة الملاحظة، فإن الأمواج الصادرة عن النقطة P توصف بالعلاقة $\frac{A}{r'}e^{i(k'r'-\omega t+\Delta)}$. لذلك فإن المقدار Δ هو الذي يحدد نوع التداخل بين الموجتين، وحتى نحصل على جميع المساهمات من الإلكترونات داخل الحجم V نضرب في الكثافة الإلكترونية n(r) ثم نكامل فوق dV، أي أن سعة الأمواج المشتتة تكون على النحو:

$$A'=\int n(r)e^{-i\Delta}\,dV=\int n(r)e^{-i\Delta k.r}\,dV \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (2.13)$$

حيث يمثل المقدار $\Delta\vec{k}$ التغير في المتجه الموجي نتيجة التشتت.

ونظراً لأن الدالة n(r) هي دالة دورية منتظمة فإنه يمكن تمثيلها على شكل متوالية فورير (كما مر معنا عند تعريف الشبيكة المقلوبة) أي:

$$n(r)=\sum_G C_G e^{iG.r}$$

وبالتعويض في المعادلة 2.13 نحصل على

$$A'=\sum_{all\,atoms} C_G\int dV\; e^{i(\vec{G}-\Delta\vec{k}).r}\;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (2.14)$$

ويظهر لنا من هذه النتيجة أن شدة الأمواج المشتتة $|A'|^2$ تكون أعظم ما يمكن وتساوي $|C_G V|^2$ عندما يكون التغير في المتجه الموجي $\Delta\vec{k}$ مساوياً لأحد متجهات الشبيكة المقلوبة، أي أن الشرط اللازم للتشتت البنائي هو:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G}$$

$$k' - k = G \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.15a)$$

أو:

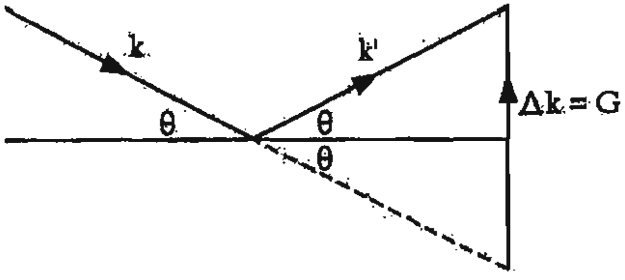
$$k' = \vec{k} + \vec{G}$$
$$2\vec{k}.\vec{G} + G^2 = 0$$

$$2\vec{k}.\vec{G} = G^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.15b)$$

وهذه نتيجة في غاية الأهمية لتشتت الأشعة في الأوساط الدورية المنتظمة (Periodic Structures). وهي تتطابق تماماً مع قانون براغ وتعتبر نصاً بديلاً له. فقد مر معنا بأن المسافة بين المستويات البلورية المتجاورة تساوي $d_{hkl} = \frac{2\pi}{|G|}$ ، لذلك يمكن كتابة العلاقة $2\vec{k}.\vec{G} = G^2$ على النحو

$$2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)\sin\theta = \frac{2\pi}{d} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.16)$$

حيث θ هي الزاوية بين المستوى البلوري (h,k,l) والشعاع الساقط (انظر الشكل 2.6)



شكل (2.6): العلاقة بين المتجهات الموجية (k,k') والمتجه G.

وحيث أن $|k| = |k'|$ فإنه يتضح من الشكل بأن

$$\Delta k = 2k\sin\theta = |G|$$

وهي نفس العلاقة السابقة، كما أن $\vec{G}$ يعامد المستوى البلوري.

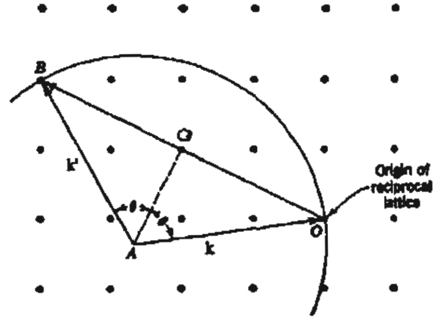
ومن النتيجة السابقة $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ نستطيع الحصول على معادلات لاو (Laue)، إذ لو ضربنا طرفي هذه المعادلة على التوالي بالمتجهات الأولية للبلورة لحصلنا على:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\vec{k}.\vec{a}_1 &= 2\pi h \\ \Delta k.\vec{a}_2 &= 2\pi k \\ \Delta k.\vec{a}_3 &= 2\pi l \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.17)$$

حيث هي (h, k, l) هي رموز ميللر للمستوى

أي أن $\Delta\vec{k}$ تقع على سطح مخروط حول a_1 وكذلك على سطح مخروط حول a_2 وعلى سطح مخروط ثالث حول a_3. وعندما تتقاطع المخروطات الثلاثة مشتركة في خط واحد تتحقق الشروط الثلاثة ويكون هذا الخط هو اتجاه $\Delta\vec{k}$.

ومن الرسوم الهندسية التي تساعدنا على تصور عملية حيود الأشعة الرسمُ المنسوب إلى (P. Edwald)، والمسمى باسمه (رسم ادولد). وهو يمثل عملية الحيود باستخدام نقاط الشبيكة المقلوبة.



الشكل (2.7): رسم ادوالد في الشبيكة المقلوبة.

نبدأ برسم فضاء الشبيكة المقلوبة بأن نضع نقاط هذه الشبيكة في أماكنها، (انظر الشكل 2.7). ثم نرسم المتجه $\vec{k}$ في اتجاه الشعاع الساقط. وبحيث ينتهي رأس $\vec{k}$ عند أحد نقاط هذه الشبيكة. ثم نجعل هذه النقطة هي نقطة الأصل في الفضاء المقلوب. وبعد ذلك نرسم كرة نصف قطرها يساوي $|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$ ومركزها نقطة بداية المتجه k. وإذا ما قطعت هذه الكرة نقطة أخرى (أو أكثر من نقطة واحدة) من نقاط الشبيكة (غير G=0)، فإن شرط حيود براغ $\Delta\vec{k} = G$ يتحقق ويكون اتجاه (أو اتجاهات) الأشعة المشتتة (k') هو المتجه الواصل بين مركز الكرة ونقطة (أو نقاط) التقاطع، حيث أن $|k'| = |k| = \frac{2\pi}{\lambda}$.

2-2-3 شدة الأمواج المشتتة والعوامل المؤثرة عليها

لقد رأينا في قانون براغ بأن توافقًا يجب أن يتم بين زاوية سقوط الأشعة والطول الموجي لها حتى يتحقق القانون ونحصل على تداخل بنائي بين الأشعة المشتتة. كما رأينا بأن فرق الطور بين الأشعة المشتتة عن نقطتين مثل O,P (المسافة بينهما تساوي $\vec{r}$) يساوي ($\Delta\vec{k}.\vec{r}$) وأن قانون براغ يتحقق عندما $\Delta\vec{k} = \vec{G}$. (أي عندما يكون التغير في المتجه الموجي مساويًا لأحد المتجهات في الشبيكة المقلوبة) وهذا هو شرط أساسي لا يتحقق التداخل البنائي للأشعة المشتتة بدونه، ولكنه غير كافٍ بذاته. وذلك لأن شدة الأشعة (Intensity) تعتمد على عوامل أخرى تتعلق بخصائص البلورة مثل نوع الذرات الموجودة في نقاط الشبيكة، ومواقع هذه الذرات ضمن الخلية الأولية، ويعتمد تحديد هذه المواقع على نوع البناء البلوري.

أما العامل الأول، ويسمى العامل الذري (atomic factor) ويرمز له بالرمز f فهو يمثل مقياسًا لمدى فاعلية الذرة في تشتيت الأشعة. ولما كان حجم الذرة من نفس رتبة الطول الموجي للأشعة السينية، فإن التشتت الناتج عن الذرة يساوي مجموع

الأمواج المشتتة عن جميع الإلكترونات الموجودة داخل الذرة، وعليه يعرف العامل الذري للتشتت (f) بأنه يساوي النسبة بين سعة الأمواج المشتتة عن الذرة إلى سعة الموجة المشتتة عن إلكترون واحد. ولو كانت الذرة نقطة واحدة وأهملنا حجمها لكان العامل الذري f مساويًا للعدد الذري Z. ولكن لا يمكن إهمال حجم الذرة، وهناك فرق في الطور بين الأمواج المشتتة عن الإلكترونات المختلفة الموجودة في مواضع مختلفة داخل الذرة.

ولو أخذنا حجمًا صغيرًا dV داخل الذرة على مسافة r من المركز وكانت كثافة الإلكترونات داخلها تساوي $\rho(r)$ فإن فرق الطور بين الأمواج المشتتة عن المركز والأمواج المشتتة عن الشحنة ($\rho(r)dV$) يساوي ($\Delta\vec{k}.\vec{r}$)، وبالتالي فإن النسبة بين سعة الأمواج المشتتة عن الشحنة داخل dV وسعة الموجة المشتتة عن الإلكترون في المركز تساوي

$$df = \rho(r)dV\, e^{i\Delta k.r}$$

وعليه فإن عامل التشتت الذري للذرة الواحدة يساوي:

$$f = \int \rho(r)\, e^{i\Delta k.r}\, dV \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.18)$$

وباستخدام العلاقة $e^{i\Delta k.r} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l J_\ell(\Delta kr)P_\ell(\cos\theta)$

حيث: الزاوية θ بين $\vec{r}, \Delta\vec{k}$

J_ℓ spherical Bessel functions

P_ℓ Legendre Polynomials

ونأخذ الحد الأول ($\ell = 0$) فقط من هذه المجموعة لوجود التماثل الكروي في الذرة فنجد أن:

$$e^{i\Delta kr} = J_{\circ}(\Delta kr)P_{\circ}(\cos\theta)$$
$$= \frac{\sin\Delta kr}{\Delta kr}$$

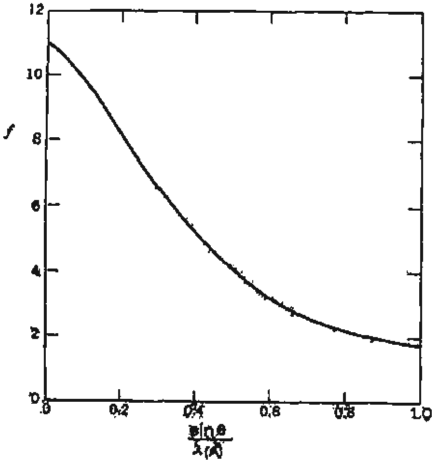
وبالتعويض نحصل على:

$$f = \int \rho(r)\frac{\sin\Delta kr}{\Delta kr}r^2 dr \sin\theta\, d\theta\, d\phi$$
$$f = 4\pi\int \rho(r)\frac{\sin\Delta kr}{\Delta kr}r^2 dr \quad \text{..........................} (2.19)$$

وعندما تقترب $\theta \to 0$ فإن $\Delta k \to 0$ ويصبح المقدار $\frac{\sin\Delta kr}{\Delta kr} \to 1$ ، أي أن

$$f = 4\pi\int \rho(r) r^2 dr = Z$$ (عدد الإلكترونات)

ومن هذه العلاقة نرى بأن عامل التشتت الذري f تتناقص قيمته مع زيادة زاوية الحيود θ. انظر الشكل (2.8). كما أن قيمته تختلف من ذرة إلى أخرى لأنه يعتمد على عدد الإلكترونات في الذرة الواحدة (Z). وهو يعتمد على مقدار المتجه (Δk) فقط ولا يعتمد على اتجاهه. كما أنه يتناقص تدريجيًا من قيمته العظمى Z إلى قيمة صغيرة مع زيادة زاوية الحيود θ ، أي مع زيادة قيمة (Δk) من الصفر إلى قيمة كبيرة.



شكل (2.8): عامل التشتت الذري للصوديوم.

أما العامل الثاني الذي يؤثر على شدة الأشعة المشتتة فهو عامل البناء البلوري (Structure Factor) ويرمز له SF. وهو يعتمد على عدد الذرات الموجودة في الخلية الأولية، ونوع الذرة، وإحداثيات الموضع الموجودة فيه.

ولحساب SF نأخذ خلية أولية من الشبيكة البلورية وليكن بداخل هذه الخلية عدد من الذرات، ويحدد موضع كل منها بالمتجه $\vec{r}_j$ أي مسافة الذرة j عن نقطة الأصل (Origin) في الخلية. فالذرة الأولى على مسافة r_1 والثانية على مسافة r_2 وهكذا. ولكل ذرة عامل ذري f_1 للذرة الأولى، f_2 للذرة الثانية .... . وإذا تشابهت الذرات فإن لها جميعًا نفس العامل الذري.

وحتى نجد سعة الأمواج المشتتة في اتجاه ما علينا أن نجمع مساهمات جميع الذرات في الخلية الأولية الواحدة، ثم نضرب في عدد الخلايا الموجودة في البلورة. وعليه فإن المساهمات من خلية واحدة تساوي:

$$SF=\sum_j f_j\, e^{i\Delta k r_j} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.20)$$

ويكون الجمع فوق جميع الذرات الموجودة في الخلية الأولية الواحدة. ويمثل المقدار $(\Delta k r_j)$ فرق الطور للموجة المشتتة عن الذرة j، أما f_j فهو العامل الذري للذرة j.

ونستطيع أن نكتب المتجه r_j بدلالة المتجهات الأولية للشبيكة البلورية أي، $r_j = s_j\,\vec{a}_1 + t_j\,\vec{a}_2 + u_j\,\vec{a}_3$ ، حيث s,t,u أعداد تتراوح قيمتها بين $0 \to 1$.

أما المتجه $(\Delta\vec{k})$ فهو يساوي أحد متجهات البلورة المقلوبة $\vec{G}$ ، وإذا كان التشتت عن المستويات البلورية (h,k,l) فإن:

$$G = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\,\vec{g}_3$$

وعلية فإن:

$$\vec{r}_j.\vec{G}=\left(s_j\vec{a}_1+t_j\vec{a}_2+u_j\vec{a}_3\right).\left(h\vec{g}_1+k\vec{g}_2+l\vec{g}_3\right)$$
$$\vec{r}_j.\vec{G}=2\pi\left(s_j h+t_j k+u_j l\right) \qquad ....(2.21)$$

وبالتعويض في المعادلة 2.20 نجد أن معامل البناء الذري:

$$SF=\sum f_j e^{2\pi i\left(s_j h+t_j k+u_j l\right)} \qquad .... (2.22)$$

وعندما يكون هذا العامل يساوي صفراً فلا نحصل على انعكاس في هذا الاتجاه، أي أن عامل البناء البلوري يمكن أن يُلغي بعض الانعكاسات المسموح بها باعتبار الفضاء البلوري المنتظم وحدَه.

ولو أخذنا، على سبيل المثال، بلورة من النوع bcc فإن الخلية الأولية فيها تشتمل على نقطتين وفي كل نقطة ذرة واحدة (كما هي الحال في فلز الصوديوم مثلاً). أما إحداثيات الذرتين فهي:

الذرة الأولى $\left(s_1,t_1,u_1\right)\equiv(0,0,0)$

الذرة الثانية $\left(s_2,t_2,u_2\right)=\left(\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right)$

وحيث أن الذرتين متشابهتان فإن $f_1=f_2$، وعليه فإن

$$SF=f\left(1+e^{i\pi(h+k+l)}\right)$$

وتكون قيمة SF تساوي صفرًا عندما يكون $e^{i\pi(h+k+l)}=-1$، ويحصل ذلك عندما يكون المجموع (h,k,l) يساوي عددًا فرديًا. أي

$$SF=0 \qquad (h+k+l)=odd\ \ Integer$$
$$=2f \qquad (h+k+l)=even\ Integer.$$

أي أن طيف حيود أشعة اكس للبلورة bcc لا يشتمل على الانعكاسات $(100),(111),(300),(221)$ ، بل يشتمل على الانعكاسات $(110),(200),(222),(400)$.

هذا إذا كانت الذرتان متشابهتين، أما إذا كانتا مختلفتين (كما في بلورة CsCl) فإن جميع خطوط طيف الحيود تكون موجودة ولكن شدة هذه الخطوط متباينة:

$$SF = f_1 - f_2 \qquad (h+k+l) = odd.$$
$$SF = f_1 + f_2 \qquad (h+k+l) = even.$$

ولذا فإن النسبة بين شدة المجموعة الأولى إلى شدة المجموعة الثانية تساوي $\frac{|f_1 - f_2|^2}{|f_1 + f_2|^2}$. وفوق هذا الاختلاف في الشدة يضاف أيضًا تغير f التدريجي مع زاوية الحيود لكل خط من خطوط الطيف.

أما البلورة المكعبة البسيطة (sc) فإن الخلية الأولية لها تشتمل على نقطة واحدة، وعليه فإن $SF = fe^{2\pi i(0)} = f$ باعتبار بأن الذرة الواحدة موجودة في نقطة الأصل (0,0,0). وتكون جميع قيم h,k,l ممكنة وجميع الانعكاسات مسموح بها $(100),(110),(200),(111),(210),(211),(220),$ ......

وباستخدام قانون براغ $2d\sin\theta = \lambda$ نستطيع تحديد قيمة θ لكل انعكاس من الانعكاسات المسموح بها.

وللبلورات المكعبة يمكن إثبات أن:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{(h^2 + k^2 + l^2)}$$

وبالتعويض في قانون براغ نجد أن

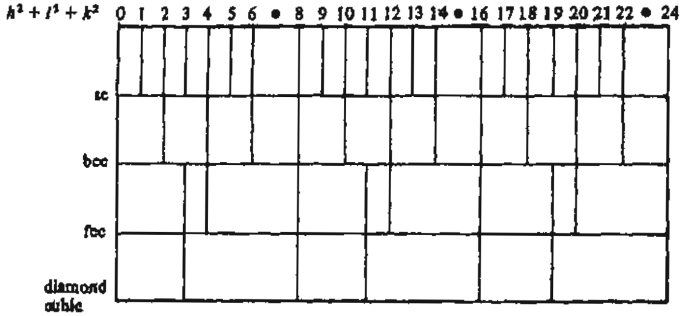
$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{.................} \quad (2.23)$$

وحيث أن h,k,l أعداد صحيحة فإن القيم الممكنة للمقدار $\left(h^2+k^2+l^2\right)$ تساوي

$$\left(h^2+k^2+l^2\right)=0,1,2,3,4,5,6 \qquad 8,9,10,11,12,13,14 \quad 16,17,18.....$$

(لاحظ غياب القيم ....,7,15,23)

واليك الشكل التالي (2.9) الذي يبين الانعكاسات الممكنة لكل نوع من أنواع البلورات المكعبة



شكل (2.9): الانعكاسات المسموح بها لكل نوع من أنواع البلورات المكعبة. لاحظ أن عدد هذه الانعكاسات يقل كلما زاد عدد الذرات في الخلية الأولية.

ومن المعادلة (2.23) يمكن إيجاد قيمة الزاوية لكل خط من خطوط طيف الحيود.

وكمثال آخر على بيان أهمية المعامل SF في تحديد الخطوط التي تظهر في طيف الحيود، نأخذ بلورة من النوع (fcc). وفي هذا النوع (fcc) تشتمل الخلية الأولية على أربع نقاط من نقاط الشبيكة، وفي كل نقطة ذرة من الذرات. ومواضع هذه الذرات الأربع هي:

j (رقم الذرة)	s	t	u
1	0	0	0
2	½	½	0
3	½	0	½
4	0	½	½

وبناء على ذلك فإن المعامل SF يساوي

$$SF = f\left(1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)}\right)$$

عندما تكون h,k,l كلها فردية $= 4f$

أو كلها زوجية (مثلاً $(111),(200),(113),(220)$.....)

عندما تكون h,k,l مختلطة من الأعداد $SF = 0$

الفردية والزوجية ($(100),(110),(211)$........)

هذا إذا كانت جميع الذرات في النقاط الأربعة متشابهة. أما إذا كانت نقاط الشبيكة مشغولة بذرات مختلفة، كما هي الحال في بلورات ملح الطعام NaCl، فإن المعامل SF يختلف بعض الشيء عما ذكر أعلاه. إذ تتألف شبيكة NaCl من شبيكتين من النوع fcc متداخلتين في كل منهما نوع واحد من الذرات وهما منزاحتان عن بعضهما بمقدار $\left(\frac{a}{2}\right)$. وعليه توجد أربع ذرات من Na في الخلية الأولية للشبيكة الأولى، وأربع ذرات من Cl في الخلية الأولية للشبيكة الثانية:

j (رقم الذرة)	s	t	u
1	0	0	0
2	½	½	0
3	½	0	½
4	0	½	½
5	½	½	½
6	½	0	0
7	0	½	0
8	0	0	½

وعليه فإن معامل البناء الذري يساوي

$$SF = f_1\left(1+e^{i\pi(h+k)}+e^{i\pi(h+l)}+e^{i\pi(k+l)}\right)+f_2\left(e^{i\pi(h+k+l)}+e^{i\pi h}+e^{i\pi k}+e^{i\pi l}\right)$$
$$=\left(f_1+f_2e^{i\pi(h+k+l)}\right)\left(1+e^{i\pi(h+k)}+e^{i\pi(h+l)}+e^{i\pi(k+l)}\right)$$

إذا كانت h,k,l مختلطة $=0$

إذا كانت h,k,l زوجية $=4(f_1+f_2)$

إذا كانت h,k,l فردية $=4(f_1-f_2)$

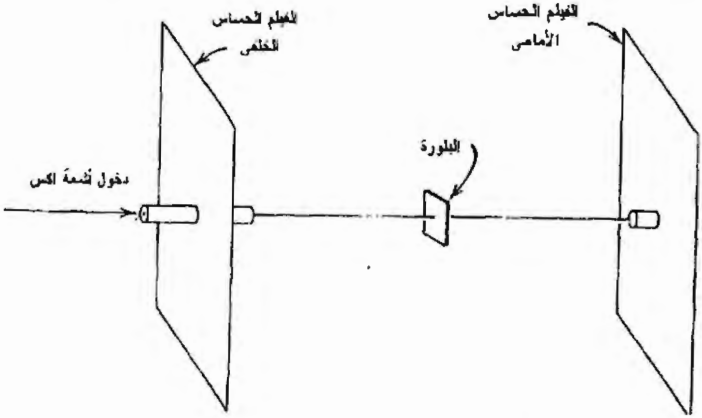
2-2-4 الطرق التجريبية

للحصول على نماذج لحيود أشعة اكس عن البلورات لا بد من حصول توافق بين كل من θ, λ حتى يتحقق قانون براغ. إذ لو سقط شعاع طوله الموجي λ على بلورة ثابتة بزاوية سقوط ما فلا يتوقع حصول انعكاس وتداخل بنائي بشكل عام. ولكن لا بد من الناحية التجريبية أن نوفر أشعة ذات طول موجي متغير فوق مدى معين (مثلاً $0.2 - 2 A^{\circ}$) أو أن نغير زاوية السقوط بشكل مستمر (مثلاً $0 - 50^{\circ}$) حتى يحصل التوافق بين θ, λ في قانون براغ.

وقد صممت طرق معيارية لحيود أشعة اكس لدراسة البناء البلوري لعينات مختلفة من المواد المتبلورة. وسوف نصف باختصار ثلاث طرق يستخدمها الفيزيائيون منذ بضعة عقود.

أ- **طريقة لاو** (Laue Method)

وفيها نسقط شعاعاً من أشعة اكس يتغير طوله الموجي λ بشكل مستمر من المصدر، نسقطه على بلورة أحادية ثابتة. وفي داخل البلورة مجموعات متعددة من المستويات البلورية المتوازية (ويرمز لكل مجموعة بالرموز h,k,l). وعندما تتفق زاوية السقوط لإحدى هذه المجموعات (المسافة بين المستويات البلورية d) مع إحدى قيم λ بحيث يتحقق قانون براغ نحصل على انعكاس عن هذه المستويات المتوازية وعلى تداخل بنائي بين الأشعة المنعكسة عنها وتظهر نقطة بارزة على الفيلم الحساس أو الكاشف. ولمجموعة أخرى من المستويات المتوازية (رموزها h',k',l') نحصل على نقطة أخرى على الفيلم الحساس إذ تختار هذه المجموعة طولاً موجيًا آخر لتحقيق قانون براغ، وهكذا لكل مجموعة من المجموعات العديدة. وبالتالي فإن نموذج الحيود يتألف من نقاط متتالية مرتبة ترتيبًا يكشف عن التماثل الموجود في البلورة. انظر الشكل (2.10) كيفية إعداد التجربة.



شكل (2.10): ترتيب التجربة لطريقة لاو

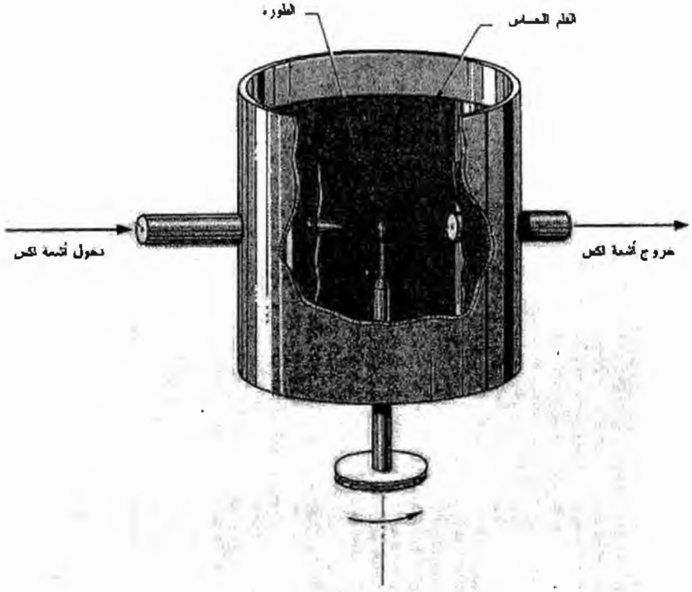
وانظر الشكل (2.11) الذي يبين نموذج الحيود لمادة السيلكون باستخدام هذه الطريقة.

والنقاط التي تظهر مرتبة في نموذج الحيود هي رسم لنقاط الشبيكة المقلوبة لأن كل نقطة في نموذج الحيود تقع على مسافة تساوي أحد المتجهات في الشبيكة المقلوبة (G) من نقطة السقوط امتثالاً للعلاقة $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}$.

شكل (2.11): نموذج لاو لبلورة السيليكون.

ب- طريقة دوران البلورة (Rotating–Crystal)

وفي هذه الطريقة نثبت الطول الموجي لأشعة اكس الساقطة على البلورة والتي تكون مثبتة على حامل رأسي ثم نجعلها تدور حول المحور الرأسي الذي يعامد اتجاه أشعة اكس (انظر الشكل 2.12). وفي هذه الحالة لا نحتاج إلى تغيير λ ، ولكننا بإدارة البلورة حول المحور الرأسي نغير من زاوية السقوط θ على مجموعة المستويات (h,k,l) حتى تكون قيمتها محققة لقانون براغ. وحيث أن قيم θ تتغير بشكل مستمر فإن كل مجموعة من مجموعات المستويات المتوازية تختار الزاوية التي تناسبها لتحقيق قانون براغ وتؤدي إلى ظهور نقطة على الفيلم الحساس، ويكون هذا الفيلم ملصقاً على الجدار الداخلي لأسطوانة تحيط بالعينة وبحيث يكون محور الأسطوانة هو نفس المحور الرأسي الذي تدور حوله البلورة.

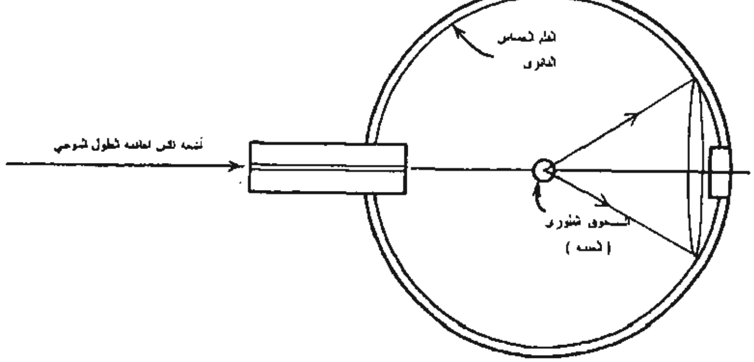


شكل (2.12): ترتيب التجربة في طريقة البلورة الدوارة.

وتنعكس الأشعة عن جميع المستويات التي تكون موازية للمحور الرأسي بحيث تقع هذه الأشعة المنعكسة في المستوى الأفقي، أما المستويات الأخرى المائلة عن المحور الرأسي فتقع الأشعة المنعكسة عنها فوق أو تحت المستوى الأفقي.

ح- طريقة المسحوق البلوري (Powder Method)

وتكون العينة التي تستخدم في هذه التجربة كميةً قليلة من مسحوق ناعم (من البلورة تحت الدراسة) توضع في أنبوب زجاجي دقيق (capillary)، ثم نضع هذه العينة في مركز كاميرا دائرية الشكل تحتوي على فيلم حساس ملصق على محيطها الداخلي. وتدخل أشعة اكس حين سقوطها على العينة من ثقب صغير بجانب الكاميرا، وتخرج باقي الأشعة من ثقب آخر يقابله. (انظر الشكل 2.13a)



شكل (2.13a): الكاميرا المستخدمة في طريقة المسحوق البلوري.

وتكون الأشعة السينية أحادية الطول الموجي (λ). ويوفر المسحوق الناعم عددًا كبيرًا جدًا من البلورات الصغيرة بحيث تكون اتجاهاتها موزعة على جميع الزوايا بشكل متصل تقريبًا. وتنعكس الأشعة عن البلورات الصغيرة التي يحصل أن تصنع بعض المستويات البلورية فيها زاوية مقدارها θ تتفق مع قيمة λ بحيث يتحقق

قانون براغ. وتخرج هذه الأشعة بعد حيودها عن العينة على شكل مخروطي حول اتجاه الشعاع الساقط قاطعةً الفلم الحساس داخل الكاميرا في حلقات متتالية حسب زاوية المخروط. وتكون الزاوية بين سطح المخروط واتجاه الشعاع الساقط تساوي 2θ حيث θ هي زاوية براغ. (انظر الشكل 2.13b)

شكل (2.13b): نموذج التشتت مسجلاً على الفلم الحساس

5-2-2 مناطق برلوان (*Brillouin Zones*)

لقد مر معنا عند دراسة حيود الأشعة السينية (وبعد تعريف الشبيكة المقلوبة) بأن الأشعة الساقطة على البلورة بالاتجاه $\bar{k}$ سوف تتشتت في الاتجاه $\bar{k}'$ (وبالشدة العظمى) عندما يكون الفرق بين k,k' مساويًا لأحد متجهات الشبيكة المقلوبة، أي

$$k' - k = \Delta k = G$$

أو:

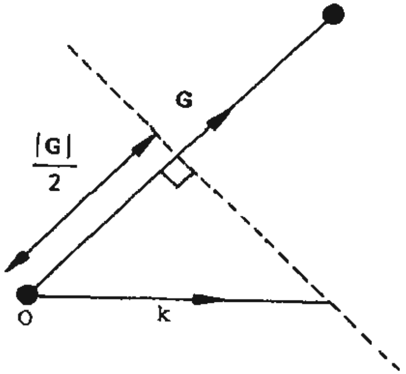
$$2\bar{k}\,.\,\bar{G} = |G|^2$$

أو

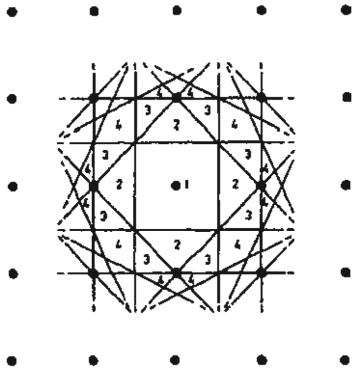
$$\bar{k}\,.\left(\frac{1}{2}\bar{G}\right) = \left|\frac{1}{2}G\right|^2 \quad \text{..................} \quad (2.24)$$

ويمكن تمثيل هذه العلاقة هندسيًا بأن نختار شبيكة مقلوبة مؤلفة من عدد كبير من النقاط، ونجعل إحدى هذه النقاط نقطة الأصل (0) ثم نصل 0 مع إحدى النقاط المجاورة فيكون المتجه بين 0 والنقطة المجاورة هو إحدى متجهات الشبيكة المقلوبة G، ثم نرسم مستوى معامدًا للمتجه G ويمر من منتصفه (انظر الشكل 2.14

لشبيكة مربعة في بعدين). وعندئذ فإن أي متجه $\vec{k}$ يبدأ عند 0 وينتهي على سطح هذا المستوى يحقق العلاقة السابقة، أي أن الشعاع الساقط في الاتجاه k يحقق شرط التشتت البنائي ويكون التشتت في الاتجاه k' الذي يساوي $(k-G)$. وليس هذا المستوى المعامد للمتجه G إلا جزءاً من سطح يحيط بالنقطة 0، إذ لو وصلنا نقطة الأصل مع جميع النقاط من حولها لحصلنا على عدد كبير من المتجهات G. ثم إن مجموعة المستويات التي تُعامد هذه المتجهات وتُنصّفها تشكل عند تقاطعها منطقة (أو مناطق) مقفلة حول النقطة 0، ويكون كل متجه موجي k يبدأ عند 0 وينتهي على سطح أي مستوى من هذه المستويات محققاً لشرط التشتت البنائي. ويؤدي تقاطع هذه المستويات إلى تجزئة فضاء الشبيكة المقلوبة إلى قطع متجاورة تمثل مناطق مختلفة. وفي الشبيكة المقلوبة المربعة يكون المربع المركزي هو المنطقة الأولى المتكاملة والتي تمثل الخلية الأولية (أصغر مساحة) في هذه الشبيكة (انظر الشكل 2.15) وتسمى هذه الخلية الأولية (المربع المركزي) بمنطقة برلوان الأولى. أما منطقة برلوان الثانية فهي مجموع الأجزاء الأربعة المشار إليها بالرقم 2. والمنطقة الثالثة هي مجموع الأجزاء الثمانية المشار إليها بالرقم 3، وهكذا.



الشكل (2.14): تمثيل العلاقة 2.24 في فضاء الشبيكة المقلوبة.



الشكل (2.15): مناطق برلوان (الأولى، الثانية والثالثة) لشبيكة ثنائية الأبعاد.

هذه هي صورة مناطق برلوان لشبيكة مربعة في بعدين، ومن الواضح أيضًا في هذه الشبيكة أن مناطق برلوان متساوية في المساحة. أي أن مجموع مساحة أجزاء المنطقة الثانية يساوي مساحة المنطقة الأولى كما أن مجموع أجزاء المنطقة الثالثة يساوي مساحة المنطقة الأولى أيضًا وهكذا للمناطق الأخرى بعد الثالثة. ونستطيع باستخدام المتجهات (G) الإزاحية أن ننقل أي نقطة في أي منطقة من مناطق برلوان إلى داخل المنطقة الأولى، أي أن هناك تطابقًا بين منطقة برلوان الأولى وكلٌ من المناطق الأخرى الأعلى. ويمكن لنا أن نتخيل بأن صورة مناطق برلوان للشبائك في ثلاثة أبعاد هي أكثر تعقيدًا، ويعتمد شكل هذه المناطق فقط على الخصائص الهندسية لشبيكة برافس التي يقوم عليها البناء البلوري، ولا يعتمد على نوع الذرات الموجودة في الخلية الأولية.

وسوف نوضح الشكل العام لمنطقة برلوان الأولى لبعض الأمثلة للبلورات المكعبة:

أ- **البلورة المكعبة البسيطة** (sc)

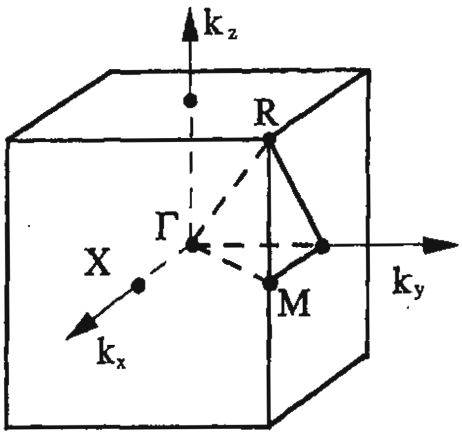
إن المتجهات الأولية لهذه البلورة في الفضاء العادي هي:

$$\vec{a}_1 = a(1,0,0) \qquad \vec{a}_2 = a(0,1,0) \qquad \vec{a}_3 = a(0,0,1)$$

وعليه فإن المتجهات الأولية للشبيكة المقلوبة هي:

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,0,0) \qquad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(0,1,0) \qquad \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(0,0,1)$$

أي أن الشبيكة المقلوبة هي أيضًا شبيكة مكعبة ضلع المكعب فيها يساوي $\frac{2\pi}{a}$. وعليه فإن منطقة برلوان الأولى (كما تم تعريفها أعلاه) هي أيضًا مكعب كما هو مبين في الشكل 2.16.



شكل (2.16): منطقة برلوان الأولى لشبيكة مكعبة (sc) وبعض النقاط المشار إليها وهي $R=\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$, $M=\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$, $X=\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2},0,0\right)$, $\Gamma=0$.

ب- البلورة مركزية الوجه (fcc)

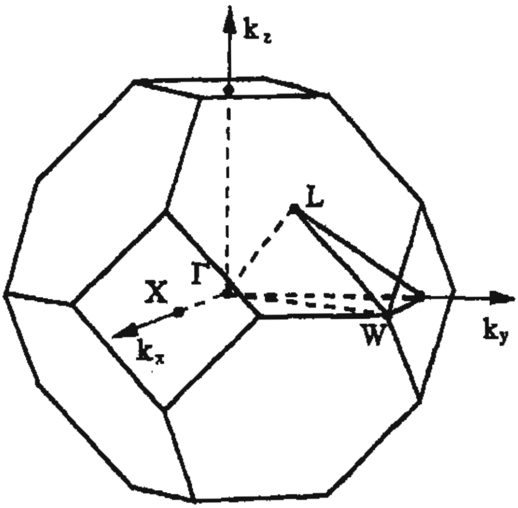
المتجهات الأولية في الفضاء العادي هي:

$$\vec{a}_1=\frac{a}{2}(0,1,1) \qquad \vec{a}_2=\frac{a}{2}(1,0,1) \qquad \vec{a}_3=\frac{a}{2}(1,1,0)$$

وعليه فإن متجهات الشبيكة المقلوبة هي:

$$\vec{g}_1=\frac{2\pi}{a}(-1,1,1) \qquad \vec{g}_2=\frac{2\pi}{a}(1,-1,1) \qquad \vec{g}_3=\frac{2\pi}{a}(1,1,-1)$$

أي أن الشبيكة المقلوبة لهذه البلورة هي شبيكة من النوع (bcc). ويكون شكل منطقة برلوان الأولى على هيئة مُضلّع ثماني مقصوص الأطراف (الحواف) أنظر الشكل 2.17.



شكل (2.17): منطقة برلوان لشبيكة مكعبة (fcc) وبعض النقاط المشار إليها

$$\Gamma = 0, \quad X = \frac{2\pi}{a}(1,0,0), \quad L = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right), \quad W = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2},1,0\right).$$

جـ- البلورة مركزية الحجم (bcc)

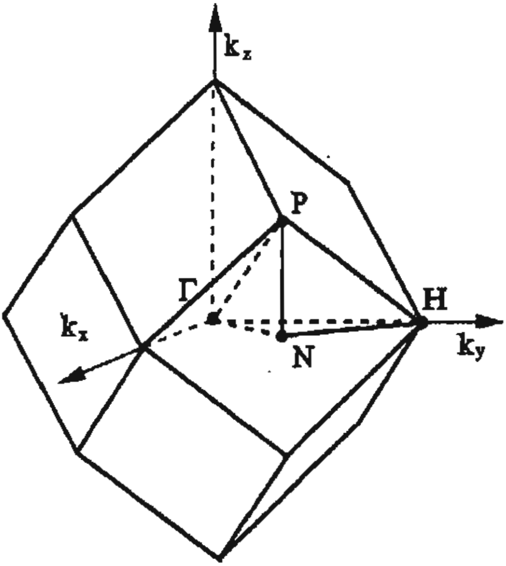
المتجهات الأولية في الفضاء العادي هي:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-1,1,1) \qquad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1,-1,1) \qquad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1,1,-1)$$

وعليه فإن متجهات الشبيكة المقلوبة هي:

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(0,1,1) \qquad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(1,0,1) \qquad \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,1,0)$$

أي أن الشبيكة المقلوبة لهذه البلورة هي شبيكة من النوع (fcc)، ويظهر شكل منطقة برلوان الأولى على النحو المبين (شكل رقم 2.18)



شكل (2.18): منطقة برلوان لشبيكة مكعبة (bcc) وبعض النقاط المشار إليها

$$\Gamma=0,\quad N=\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right),\quad P=\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right),\quad H=\frac{2\pi}{a}(0,1,0).$$

د- البلورة السداسية

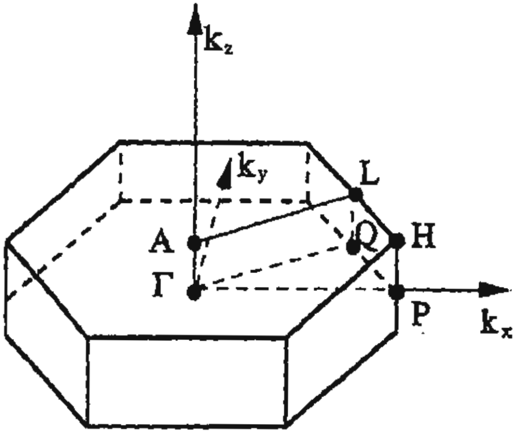
المتجهات الأولية في الفضاء العادي هي:

$$\vec{a}_1=a(\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},0)\qquad \vec{a}_2=a(\frac{-1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},0)\qquad \vec{a}_3=c(0,0,1)$$

ومنها فإن المتجهات الأولية للشبيكة المقلوبة هي:

$$\vec{g}_1=\frac{2\pi}{a}(1,\frac{1}{\sqrt{3}},0)\qquad \vec{g}_2=\frac{2\pi}{a}(-1,\frac{1}{\sqrt{3}},0)\qquad \vec{g}_3=\frac{2\pi}{c}(0,0,1)$$

أي أن الشبيكة المقلوبة لهذه البلورة هي أيضًا شبيكة سداسية. ويبين الشكل (2.19) منطقة برلوان الأولى كما هي في الفضاء المقلوب (k-space).



الشكل (2.19): منطقة برلوان لشبيكة سداسية وبعض النقاط المشار إليها

$$.\Gamma = 0, \quad P = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{2}{3},0,0\right), \quad Q = \frac{2\pi}{a}\left(1,\frac{1}{\sqrt{3}},0\right), \quad A = \frac{\pi}{c}(0,0,1)$$

مسائل

1- أثبت أن المسافة الفاصلة بين مستويين متجاورين من المجموعة (h, k, l) في بلورة مكعبة تعطى بالعلاقة

$$d = \frac{a}{\left(h^2 + k^2 + l^2\right)^{1/2}}$$

2- عند سقوط أشعة إكس (طولها الموجي $\lambda = 1.54\,Å$) على مسحوق لفلز ذي بلورة مكعبة، تم الحصول على الانعكاسات القوية عند الزوايا

$\theta = 20^\circ,\ 29,\ 36.5^\circ,\ 43.4,\ 50.2,\ 57.35^\circ$

ما هو نوع البناء البلوري لهذا الفلز، وما قيمة المسافة "a" بين ذرتين.

3- أرسم مناطق برلوان الثلاثة الأولى لبلورة مربعة في بعدين.

4- ما قيمة معامل البناء البلوري (SF) لبلورة من النوع (fcc) لكل من المستويات (110)، (111)، (220).

الفصل الثالث

ديناميكا البلورات

Crystal Dynamics

الفصل الثالث

ديناميكا البلورات *Crystal Dynamics*

لقد رأينا في الفصل السابق بأن الذرات تتواجد في نقاط الشبيكة البلورية لكل نوع من أنواع البناء البلوري، أي أن هذه الذرات مرتبة بشكل دوري منتظم في الفضاء الثلاثي. ولكن هذا الترتيب المنتظم لا يكون مثاليًا إلا عندما تكون هذه الذرات ساكنةً في أماكنها ولا تتحرك، ولا يحصل ذلك إلا عندما تقترب درجة حرارة البلورة من الصفر المطلق حسب النظرية الكلاسيكية. أما في نظرية الكم فإن هذه الذرات تمتلك طاقة تسمى الطاقة الصفرية حتى عندما تكون درجة الحرارة تساوي صفرًا وذلك انسجامًا مع مبدأ عدم التحديد. أي أن النموذج الساكن للبلورات (الذرات جامدة في مواضعها) هو نموذج غير صحيح، وقد ظهر فشله عند التطبيق على كثير من الخواص الفيزيائية للمواد، إذ هو يهمل حركة الذرات حول مواضع سكونها عند حساب الطاقة الداخلية للجسم الصلب، ويأخذ الطاقة الحركية للإلكترونات فقط بعين الاعتبار. ولذا فقد فشل في تفسير نتائج قياس الحرارة النوعية للأجسام الصلبة عند درجات الحرارة المختلفة، وفي تفسير تمدد الأجسام الصلبة عند تسخينها، وفي تفسير انصهارها (تحولها إلى سائل) عند الوصول إلى درجة الذوبان. كما أن هذا النموذج لا يصلح لتفسير كثير من الظواهر المتعلقة بتوصيل الكهرباء والتوصيل الحراري، ولا لتفسير ظاهرة المواد فائقة التوصيل (super conductors). إضافة إلى ذلك فإن هناك عددًا كبيرًا من الظواهر الضوئية الناتجة عن تفاعل الإشعاعات الضوئية مع الأجسام الصلبة تحت ظروف تجريبية مختلفة (انعكاس، امتصاص، تشتت ...) لا يمكن تفسيرها إذا اعتمدنا على هذا النموذج الساكن للبلورات.

وسوف نحاول في ما يلي من تحليل أن ندرس العديد من الخصائص الفيزيائية للأجسام الصلبة والتي تعتمد على الطاقة الداخلية لبلورات هذه الأجسام.

3-1 الطاقة الداخلية

وهي تمثل الطاقة الكلية لنظام مغلق. وتتألف الطاقة الداخلية لجسم صلب من طاقة الحركة وطاقة الوضع للوحدات البنائية داخله (ذرات، أيونات، جزيئات) وطاقة الإلكترونات، والطاقة الناتجة عن التشوهات البنائية.

ويمكن تقسيم هذه الطاقة الكلية إلى المساهمات التالية:

أ- طاقة الربط بين الذرات أو الجزيئات اللازمة لتكوين البلورة:

وهي طاقة سالبة، وتسمى أيضًا طاقة الشبيكة البلورية (E_l). وتعتمد هذه الطاقة على حجم الجسم الصلب وعلى البناء البلوري له، وهي لا تعتمد على درجة الحرارة إلا بطريقة غير مباشرة من خلال الاعتماد الضعيف للحجم على درجة الحرارة. وكما مر معنا في الفصل الأول فإن هناك أنواعًا من طاقة الربط بين الذرات، وجميعها تعتمد على قوى الجذب والتنافر الكهربائية (طاقة فان درفال، الطاقة الأيونية، الطاقة التشاركية...) والتي تعتمد بدورها على المسافة بين الذرات أو الأيونات. ويمكن لهذه المسافات أن تتغير تغيرًا طفيفًا تحت تأثير التغير في الحجم (بسبب تغير درجة الحرارة أو الضغط)، وذلك لأن مسافة الاتزان بين الذرات المتجاورة $r_\circ$ تتناسب تقريبًا مع الحجم على النحو $r_\circ \sim V^{1/3}$. وبشكل عام نستطيع أن نكتب بأن طاقة الربط

$$E_l = E_l(V)$$

ونظرًا لاعتمادها الضعيف على درجة الحرارة، فلا تدخل في حساب الحرارة النوعية للأجسام الصلبة.

ب- طاقة الاهتزازات البلورية (Lattice Vibrations)

وهي الطاقة الإضافية التي تكتسبها البلورة عند تسخينها من درجة الصفر إلى درجة حرارة T؛ وهي تمثل الطاقة الاهتزازية للذرات حول مواضع سكونها وتتألف من الطاقة الحركية للذرات عند اهتزازها وطاقة الوضع لها عند إزاحتها عن موضع السكون. وتعتمد الطاقة الاهتزازية بمجموعها على كل من الحجم ودرجة الحرارة، أي أن

$$E_v = E_v(V,T)$$

ج- مساهمات أخرى مثل طاقة الغاز الإلكتروني، والطاقة المغناطيسية (أن وجدت)، وطاقة الأمواج الأسبينية وغيرها.

3-2 اهتزازات الشبيكة البلورية (*Lattice Vibrations*)

عند تسخين البلورة تزداد حركة الذرات المرتبة بانتظام في نقاط الشبيكة، وهي حركة اهتزازية حول موضع السكون (الاتزان)، وتهتز هذه الذرات في الفضاء الثلاثي وفي الاتجاهات الثلاثة (x,y,z). وتنشأ هذه الحركة الاهتزازية نتيجة اكتساب الذرات طاقة حرارية عند التسخين. وسوف نقتصر في معالجة هذه الاهتزازات على الاهتزازات ذات السعة الاهتزازية الصغيرة (small amplitude) وتسمى هذه المعالجة بالتوافقية البسيطة (simple harmonic). ويحكم هذه الاهتزازات القوى المتبادلة بين الذرات المتجاورة عند إزاحتها عن موضع الاتزان. ولحساب هذه القوى بالتفصيل يجب معالجة حركة الذرات والإلكترونات وإيجاد الدوال الموجية للنظام، ولكننا نستطيع الحصول على كثير من الخواص الهامة لهذه الحركة وللخواص الفيزيائية المتعلقة بها دون إجراء هذه الحسابات المطولة. ونكتفي بأن نجعل هذه القوى بين الذرات أثناء حركتها تتناسب طرديًا مع مقدار إزاحة الذرة عن موضع الاتزان (أي اعتماد التقريب الهارموني harmonic).

وقبل أن نبدأ بمعالجة الاهتزازات الجماعية للذرات في الشبيكة، نود أن نلفت الانتباه إلى حقيقة تجريبية نشاهدها دائمًا، وهي أن الأمواج الصوتية تنتقل وتنتشر في الأجسام الصلبة وبسرعة أكبر من انتشارها في الأوساط الغازية. ونستدل من هذه الحقيقة أن هناك اهتزازات على هيئة أمواج تنتشر في البلورات، وبأطوال موجية أكبر كثيرًا من المسافة "a" بين الذرات المتجاورة. أي أن البناء الذري الدقيق للبلورة ليس عاملاً مهمًا لانتشار هذه الأمواج، بل هي تعتمد في انتشارها على مرونة الوسط الصلب بشكل عام وعلى كثافته. فالبلورة بالنسبة لهذه الأمواج هي وسط مادي متصل ومستمر كالسلك المشدود أو القضيب الممدود. وكما هو معروف فإن معادلة الحركة للأمواج في الأوساط المادية المتصلة هي

$$\frac{d^2u}{dt^2} = \left(\frac{C}{\rho}\right)\frac{d^2u}{dx^2} \qquad \text{.................. (3.1)}$$

حيث u مقدار الإزاحة عن موضع الاتزان.

x الاتجاه الذي تنتشر فيه الأمواج.

C معامل ينج للمرونة، ρ كثافة الوسط

ويمثل المقدار $v = \left(\frac{C}{\rho}\right)^{1/2}$ سرعة انتشار هذه الأمواج.

ومن المعلوم أن سرعة الأمواج الصوتية في الأجسام الصلبة هي من رتبة $1000\frac{m}{\sec}$ ويمكن لهذه الاهتزازات الميكانيكية (الأمواج الصوتية) أن تنتشر في الاتجاهات الثلاثة (x,y,z)، فإن كانت u في الاتجاه الذي تنتشر فيه الموجة (x) سميت الأمواج **بالأمواج الطولية** (longitudinal)، وإن كانت u في اتجاه معامد (أي y أو z) سميت **بالأمواج المستعرضة**. وتختلف السرعة باختلاف النوع لأن معامل المرونة C يختلف من اتجاه إلى آخر. ولكن جميع السرع تكون من نفس الرتبة.

ومـن الواضـح أن الـسرعة لا تعتمـد علـى الطـول الموجي، بـل هـي مقـدار ثابت يعتمد على الوسط المادي فقط، أي

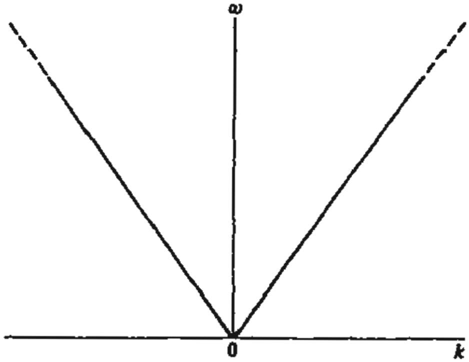
$$v = f\lambda = \frac{\omega}{2\pi}\lambda = \frac{\omega}{2\pi/\lambda} = \frac{\omega}{|k|} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3.2)$$

حيث f التردد، ω التردد الزاوي، k المتجه الموجي (wave vector).

كما نرى بأن السرعة الطورية والسرعة الجماعية متساويتان ولا يوجد تفرق للأمواج (dispersion) أثناء انتشارها (انظر الشكل 3.1)

$$v_p\,(phase\ velocity) = \frac{\omega}{k}$$

$$v_g\,(group\ velocity) = \frac{d\omega}{dk} = v_p$$



شكل (3.1): انتشار الأمواج بسرعة ثابتة في الوسط المادي المتصل.

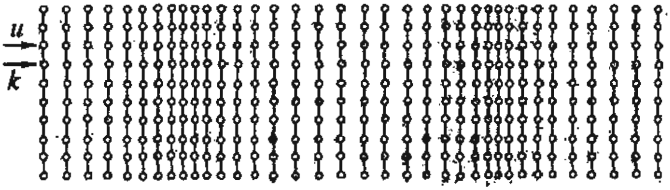
ولا تنطبق هـذه النتـائج علـى الأمـواج الاهتزازيـة في البلـورة أذا كـان الطـول الموجي لها قصيرًا ومن نفس رتبة المسافة بين الذرات (a)، أي عندما:

$$\lambda \sim a\,(few\ A^\circ)$$

وسوف ننتقل الآن إلى دراسة الاهتزازات البلورية في الشبيكة التي تحتوي على عدد من النقاط المادية (الذرات) المرتبة بشكل منتظم بحيث تفصل الذرة عن جارتها مسافةٌ مقدارها "a". أي أن البلورة ليست وسطًا ماديًا متصلاً بل هي مؤلفة من نقاط مادية تفصلها عن بعضها البعض مسافات متساوية في كل اتجاه من الاتجاهات الثلاثة.

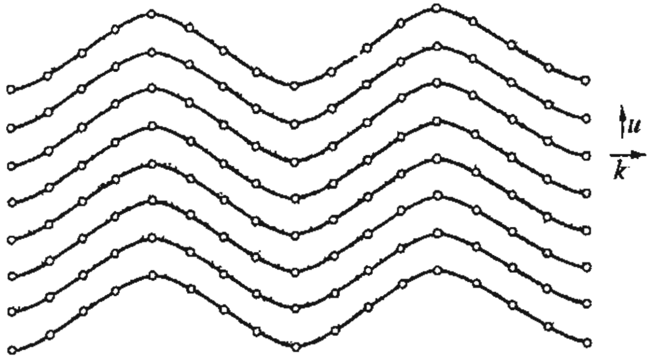
3–3 الاهتزازات في شبيكة أحادية الذرة (*Monatomic*)

وفي البداية نأخذ شبيكة تشتمل الخلية الأولية فيها على ذرة واحدة، ثم نحاول أن نجد تردد الموجة الاهتزازية (بسبب إزاحة الذرات عن موضع الاتزان) بدلالة المتجه الموجي $\vec{k}$ الذي يصف هذه الموجة. وعندما تنتشر الموجة في الاتجاه [100] مثلاً فإن مجموعة كبيرةً من المستويات البلورية التي تحتوي على أعداد كبيرة من الذرات تتحرك باتفاق في الطور (in phase) وبإزاحات إما موازية للمتجه الموجي أو معامدة له. أي أن هذه الاهتزازات هي حركة جماعية (collective) وليست حركة ذرة واحدة. ولكل قيمة من قيم $\vec{k}$ يمكن لهذه المستويات البلورية أن تهتز في ثلاثة اتجاهات، أي في ثلاثة أنماط اهتزازية (modes) أحدها طولي (عندما تكون الإزاحة موازية لاتجاه k) واثنان مستعرضان (عندما تكون الإزاحة معامدة لاتجاه k). (أنظر الشكل 3.2).



(a)

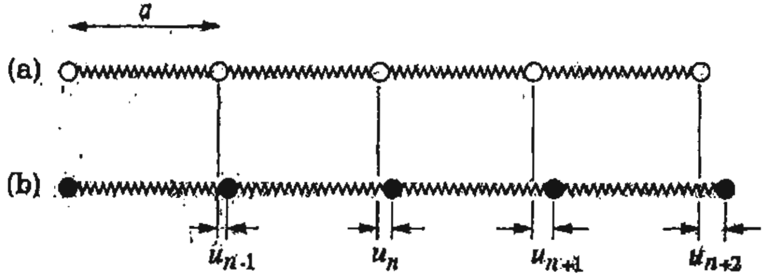
الشكل (3.2): (b) موجة صوتية مستعرضة (الإزاحة معامدة للمتجه الموجي)



(b)

الشكل (3.2): (a) موجة صوتية طولية (الإزاحة موازية للمتجه الموجي)

ونفترض الآن بأن القوة التي تؤثر على الذرة في المستوى p مثلاً تتناسب طرديًا مع مقدار التغير في المسافة بينها وبين الذرات المجاورة في المستويات المجاورة نتيجة الحركة الاهتزازية. ولو أخذنا خطًا واحدًا من الذرات في اتجاه واحد فقط (انظر الشكل 3.3)



الشكل (3.3): سلسلة خطية من ذرات متشابهة عند اهتزازها

فإن القوة المؤثرة على الذرة n مثلاً تساوي

$$F=\sum_p c_p\left(u_{n+p}-u_n\right)$$

حيث تأخذ p قيمًا صحيحة سالبة وموجبة، أي أن الذرة n تتأثر بحركة كل الذرات القريبة منها. ولو اقتصرنا في المجموع على أقرب الذرات فقط فإن p تأخذ قيمتين فقط $1,-1$ ، أي أن

$$F = c_1(u_{n+1} - u_n) + c_1(u_{n-1} - u_n)$$
$$F = c_1(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \qquad (3.3)$$

حيث u هي مقدار الإزاحة عن وضع الاتزان، c ثابت الزنبرك الذي يمكن تخيله موجودًا بين الذرات المتجاورة (علمًا بأن $c_1 = c_{-1}$). وعليه فإن معادلة الحركة للذرة n (وكتلتها M) هي:

$$M\frac{d^2u_n}{dt^2} = c_1(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \qquad (3.4)$$

ومن معرفتنا بالحركة التوافقية البسيطة، فإننا نتطلع إلى حلول على النحو.

$$u_n = ue^{i(kna - \omega t)}$$

حيث أن مواضع الذرات هي

$$x_{n-1} = (n-1)a\ ,\ x_n = na,\ x_{n+1} = (n+1)a\ ,\ \ldots\ldots$$

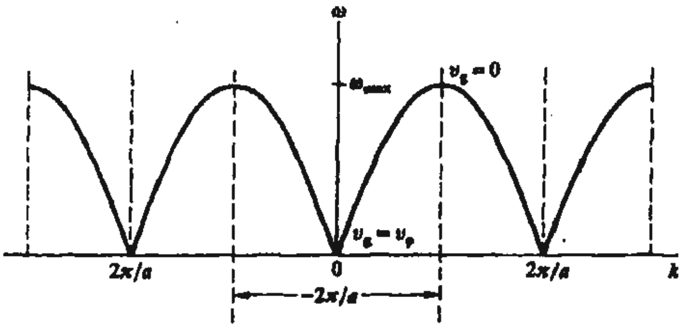
وبالتعويض في المعادلة السابقة نحصل على:

$$-M\omega^2 = c_1(e^{ika} - 2 + e^{-ika})$$
$$-M\omega^2 = 2c_1(\cos ka - 1)$$

أو

$$\left.\begin{aligned} M\omega^2 &= 4c_1\sin^2\frac{ka}{2} \\ \omega &= \left(\frac{4c_1}{M}\right)^{1/2}\left|\sin\frac{ka}{2}\right| \end{aligned}\right\} \qquad (3.5)$$

ويمثل الشكل (3.4) رسمًا بيانيًا لهذه العلاقة الهامة



شكل (3.4): علاقة التفرق ($\omega = \omega(k)$) لاهتزازات السلسلة الخطية.

وبالمقارنة مع السلوك للخيط المادي المتصل (الشكل 3.1) نلاحظ ما يلي:

- هناك قيمة عظمى للتردد $\omega_{max} = \left(\frac{4c_1}{M}\right)^{1/2}$ ، وتسمى أيضًا بالقيمة القاطعة (cut–off) ، أي لا يمكن حصول اهتزازات بلورية ترددها أعلى من ω_{max}
- تتغير قيمة ω بشكل دوري منتظم مع المتجه الموجي k وعلى فترات متساوية مقدارها $\frac{2\pi}{a}$.

إن هذا التكرار الدوري المنتظم لقيم ω لا يعطى أي معلومات إضافية فوق ما هو موجود في الفترة الأولى. ونبدأ بنقطة الأصل التي تكون عندها $\omega = 0$ مع $k = 0$ ، وتمتد الفترة الأولى الهامة ما بين $\frac{-\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a}$. أما قيم k التي تقع خارج هذه الفترة، أي $|k| > \frac{\pi}{a}$ ، فلا تؤدي إلى قيم جديدة للتردد ω ، وتكون القمم والقيعان في الشكل الموجي غير منطبقة مع مواضع الذرات (انظر الشكل 3.5) ولا تمثل هذه القيم خارج الفترة الأولى حلولاً مقبولة فيزيائيًا. ونلاحظ أيضًا أن مدى

الفترة الأولى يساوي $\frac{2\pi}{a}$ ، وليس هذا المدى إلا المتجه الأولي (primitive vector) في الشبيكة المقلوبة. أي أن فضاء المتجه $\vec{k}$ ليس إلا فضاء الشبيكة المقلوبة.

الشكل (3.5): شكل الموجة عندما $\omega = 0$, $k = \frac{4\pi}{a}$ حيث لا تتطابق القمم والقيعان مع مواضع الذرات.

وبذلك نرى بأن الأمواج تنتشر في الفضاء الحقيقي للشبيكة العادية، ولكن هذا الانتشار يوصف بواسطة المتجهات في فضاء الشبيكة المقلوبة (فضاء $\vec{k}$). وكما أن جميع الخلايا الأولية في الشبيكة الحقيقية متشابهة ومتكافئة، كذلك فإن الخلايا الأولية في الشبيكة المقلوبة كلها متشابهة ومتكافئة، وتشتمل كل منها على نفس المعلومات.

ونلاحظ أيضًا أن الخلية الأولية في الشبيكة المقلوبة هي منطقة برلوان الأولى، أي أن جميع قيم k المهمة فيزيائيًا ($\frac{-\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a}$) تقع ضمن منطقة برلوان الأولى لهذه الشبيكة الخطية.

ولو أخذنا النسبة بين إزاحتي ذرتين متجاورتين.

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{e^{ika(n+1)}}{e^{ika(n)}} = e^{ika} \quad \text{.....................} (3.6)$$

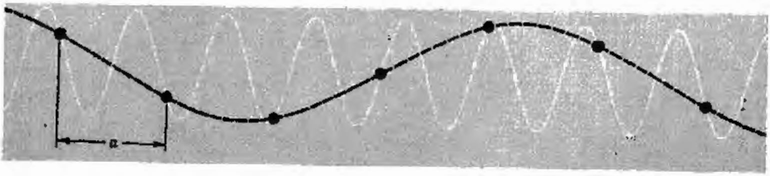
لرأينا أن المدى $-\pi \le ka \le \pi$ يغطي جميع القيم الممكنة، ولا معنى للقول بأن فرق الطور بين ذرتين متجاورتين أكبر من π ، وذلك لأن فرق الطور 1.2π مثلاً

يكافئ فرق الطور -0.8π ، وكذلك فإن فرق الطور 4.2π يكافئ فرق الطور 0.2π وهكذا. أي نستطيع إرجاع أي قيمة من قيم k خارج منطقة برلوان الأولى إلى داخل هذه المنطقة بأن نطرح منها عددًا صحيحًا من متجه الشبيكة المقلوبة $\frac{2\pi}{a}$ ، وعليه فإن

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = e^{ika} = e^{i(k-\frac{2\pi}{a}m)} \cdot e^{2\pi i m} = e^{ik'a}$$

$$(k' = (k - \frac{2\pi}{a}m))$$

أي أن k' التي تقع داخل منطقة برلوان الأولى تكافئ k التي تقع خارجها في وصف الإزاحة للذرات. أي أن هناك حاجة للأمواج ذوات الأطوال الموجية الأكبر من $2a$ ($\lambda \geq 2a$) فقط، لوصف الحركة الاهتزازية، ولا تفيدنا الأمواج ($\lambda < 2a$) في إعطاء أي معلومات أضافية. (أنظر الشكل 3.6).



الشكل (3.6): لا حاجة للموجة الممثلة بالخط المتصل، وتكفي الأمواج ذات الأطوال الموجية $\lambda > 2a$.

وعند حدود منطقة برلوان الأولى (أي عندما $k = \pm\frac{\pi}{a}$) نجد أن النسبة $\frac{u_{n+1}}{u_n} = -1$ ، وهذا يعني أن الذرتين المتجاورتين (ذرة ما والتي تليها) تهتزان في اتجاهين متعاكسين.

ويحصل ذلك لأن الأمواج المنتشرة على الشبيكة الخطية تنعكس وفق قانون براغ: $2d\sin\theta = \lambda$.

حيث:

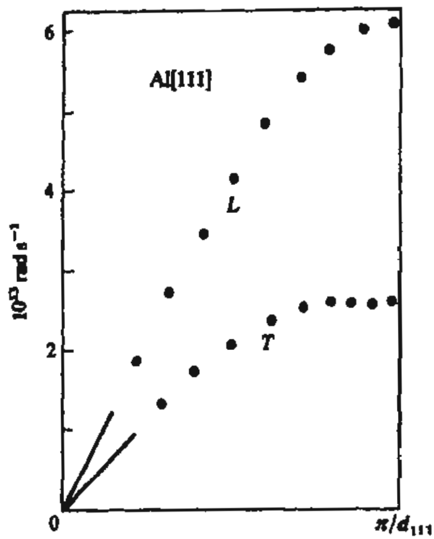
$$\theta = \frac{\pi}{2} \text{ ، } d = a$$

وبالتالي فإن:

$$\lambda = 2a$$

وتتداخل الأمواج المنتشرة إلى اليمين مع تلك المنعكسة متجهة إلى اليسار وتنشأ الأمواج الموقوفة (standing)، أي أن النمط الاهتزازي $k = \frac{\pi}{a}$ يترافق دائمًا مع النمط المماثل له $k = -\frac{\pi}{a}$ وتتولد الأمواج الموقوفة ويتوقف انتقال الطاقة، وتتفق هذه النتيجة مع حقيقة أن السرعة الجماعية $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ تساوي صفرًا عند هذه القيمة $k = \pm\frac{\pi}{a}$.

إضافة إلى الاهتزازات الطولية في الشبيكة الخطية، فإن فيها اهتزازات مستعرضة حيث تكون إزاحة الذرات في اتجاه معامد لاتجاه سير الموجة (k)، أي في الاتجاهين y,z أذا كانت $\bar{k}$ في الاتجاه x. ولما كانت القوى المرنة بين الذرات في الاتجاهين y,z تختلف عنها في الاتجاه الطولي x فإن ذلك سيؤدي إلى ظهور فرع آخر للعلاقة بين ω, k يقع تحت الفرع الأول المبين في الشكل (3.4) لأن القوة في الاتجاهين y,z أضعف منها في الاتجاه x. ويبين الشكل (3.7) هذين الفرعين لفلز الألمنيوم.



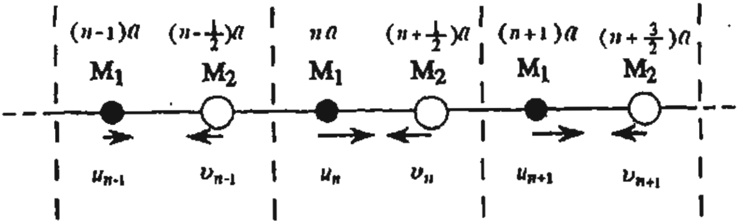
الشكل (3.7): طيف الأنماط الاهتزازية للألمنيوم في الاتجاه [111].

وفي العادة يمكن إثارة عدد من هذه الأنماط الاهتزازية عندما تحصل الإزاحة للذرات. وليس عسيرًا أن نرى بأن هذا التحليل للأنماط الاهتزازية في بعد واحد يمكن تطبيقه في حالة البلورة في ثلاثة أبعاد. وكما ذكرنا فإن هذه الاهتزازات هي اهتزازات جماعية (جميع الذرات الموجودة في مجموعة المستويات البلورية المتوازية). ويمكن لكل مجموعة من المستويات أن تهتز طوليًا أو عرضيًا، مع وجود علاقات معينة بين ω, k.

3–4 الاهتزازات في شبيكة خطية مؤلفة من ذرتين (*Diatomic*)

عندما تشتمل الخلية الأولية في البلورة على ذرتين أو أكثر، كما هي الحال في NaCl أو في بلورة الماس، فإن فروعًا جديدة للعلاقة $\omega = \omega(k)$ تظهر في طيف الاهتزازات البلورية. ولبيان ذلك نأخذ شبيكة خطية في بعد واحد مؤلفة من ذرتين كتلة الأولى M_1 وكتلة الثانية M_2. وفي وضع الاتزان تكون الذرة الأولى في المواقع

(na). بينما تكون الذرة الثانية في المواقع $\left(n+\frac{1}{2}\right)a$ حيث a هي المسافة بين ذرتين من نفس النوع (انظر الشكل 3.8).



الشكل (3.8)

u_n مقدار الإزاحة عن موضع الاتزان للذرات من النوع الأول (M_1)

v_n مقدار الإزاحة عن موضع الاتزان للذرات من النوع الأول (M_2)

وحتى تكون الحسابات بسيطة، نفترض أن القوى المرنة هي بين ذرة ما وأقرب الذرات المجاورة، وأن ثابت المرونة C له نفس القيمة وبناء على ذلك فإن معادلات الحركة لكل من الذرتين هي:

$$\left.\begin{aligned} M_1\ddot{u}_n &= -C\left(2u_n-\mathrm{v}_{n-1}-\mathrm{v}_n\right)\\ M_2\ddot{\mathrm{v}}_n &= -C\left(2\mathrm{v}_n-u_n-u_{n+1}\right)\end{aligned}\right\}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3.7)$$

ونفترض حلولاً موجية لمقدار الإزاحة على النحو:

$$\left.\begin{aligned} u_n &= A_1e^{i(kna-\omega t)}\\ \mathrm{v}_n &= A_2e^{i\left[ka\left(n+\frac{1}{2}\right)-\omega t\right]}\end{aligned}\right\}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3.8)$$

حيث A_1 سعة الاهتزاز للذرة الأولى، A_2 سعة الاهتزاز للذرة الثانية وبالتعويض في المعادلة (3.7) نحصل على:

$$\left.\begin{aligned} -M_1\omega^2A_1 &= -C\left(2A_1-A_2e^{-i\frac{ka}{2}}-A_2e^{i\frac{ka}{2}}\right)\\ -M_2\omega^2A_2 &= -C\left(2A_2-A_1e^{-i\frac{ka}{2}}-A_1e^{i\frac{ka}{2}}\right)\end{aligned}\right\}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3.9)$$

وهاتان معادلتان خطيتان بمجهولين هما A_1, A_2 ، ويكون لهما حل مقبول فيزيائيًا عندما يكون المحدد (.det) لعوامل كل من A_1, A_2 يساوي صفرًا، أي عندما:

$$\begin{Vmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -2C\cos\frac{ka}{2} \\ -2C\cos\frac{ka}{2} & 2C - M_2\omega^2 \end{Vmatrix} = 0 \quad \text{.................. (3.10)}$$

ونحصل من ذلك على المعادلة:

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos ka) = 0$$

أي أن جذري المعادلة هما:

$$\omega_\pm^2 = C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \pm C\sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^2 - \frac{4\sin^2\frac{ka}{2}}{M_1 M_2}} \quad \text{.............. (3.11)}$$

أي أن هناك حلّين لكل قيمة من قيم k ، ويسمى الحل الأول ω_-^2 بالفرع الصوتي (Acoustical branch)، والحل الثاني ω_+^2 بالفرع الضوئي (Optical branch). وسوف نوضح أسس هذه التسمية. كما سنجد ما يؤول إليه كل من الحلين عند النهايتين الصغرى ($ka << 1$) والعظمى ($ka \approx \pi$) لقيمة المتجه الموجي k.

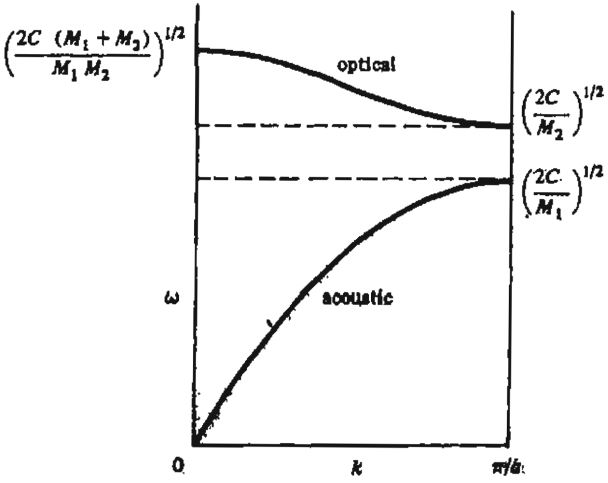
وعند النهاية الصغرى (الطول الموجي للاهتزازات كبير $a << \lambda$) فإن

$$\begin{aligned} \omega_-^2 &= \frac{2C}{M_1 + M_2}\left(\frac{a}{2}\right)^2 k^2 \qquad \textit{acoustical} \\ \omega_+^2 &= 2C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \qquad \textit{optical} \end{aligned} \quad \text{.................... (3.12)}$$

وعنـد النهايـة العظمـى ($k = \pm\frac{\pi}{a}$) أي عنـدما تكـون الأطـوال الموجيـة للاهتزازات قصيرة ولكنها لا تقل عن $\lambda = 2a$ ، فإن

$$\omega_+^2 = \left(\frac{2C}{M_2}\right)^{1/2}$$
$$\omega_-^2 = \left(\frac{2C}{M_1}\right)^{1/2} \qquad \text{.................... (3.13)}$$

ويمثل الشكل (3.9) كيفية اعتماد ω على المتجه الموجي k في حالة أن $M_1 > M_2$. أي أن هناك فرعين، الأدنى ويسمى بالفرع الصوتي (Acoustical)، والأعلى ويسمى بالفرع الضوئي (Optical) وبينهما فجوة في قيم ω عند حدود منطقة برلوان. أي لا توجد اهتزازات داخل البلورة تقع تردداتها بين ω_+ , ω_- .



الشكل (3.9): النمط الاهتزازي الضوئي، والنمط الصوتي. ويقع النمط الضوئي عند الترددات الأعلى، ومقدار التفرق فيه أقل.

وحتى نلقى مزيداً من الضوء على الفرق بين الفرعين، نعود إلى معادلات الحركة (3.9) ونجد أن النسبة بين سعتي الاهتزاز A_1, A_2 للذرتين المتجاورتين تساوي

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{2C\cos\frac{ka}{2}}{2C - M_1\omega^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3.14)$$

ونأخذ أولاً الفرع الصوتي فنجد أن $\frac{A_1}{A_2} = 1$ عندما تكون $ka \to 0$ حيث أن $\omega_-^2 \to 0$ ، كما أن التردد ω يتناسب خطيًا مع k :

$$\omega_- = \sqrt{\frac{2C}{M_1 + M_2}}\left(\frac{a}{2}\right)k$$

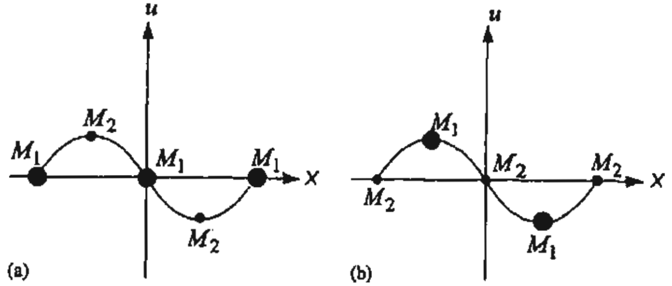
$$\omega_- = \sqrt{\frac{C}{\frac{(M_1 + M_2)}{2}}}\left(\frac{a}{2}\right)k$$

أي أن سرعة الصوت u_s :

$$u_s = \sqrt{\frac{C}{\frac{(M_1 + M_2)}{2}}}\left(\frac{a}{2}\right)$$

وتشبه هذه العلاقة ما حصلنا عليه في الشبيكة الخطية أحادية الذرة حيث حلت الكتلة المتوسطة $\left(\frac{M_1 + M_2}{2}\right)$ محل الكتلة M ، والمقدار C هو ثابت المرونة.

وعند حدود منطقة برلوان $k = \pm\frac{\pi}{a}$ فإن $\frac{A_1}{A_2} \to \infty$ ، وهذا يعني أن إحدى الذرتين (M_1) تهتز والثانية (M_2) ساكنة وأن التردد يعتمد على M_1 فقط. (انظر الشكل 3.10)



الشكل (3.10): (a) الفرع الضوئي عند $k=\frac{\pi}{a}$ حيث تهتز M_2 فقط.

(b) الفرع الصوتي عند $k=\frac{\pi}{a}$ حيث تهتز M_1 فقط.

أما الفرع الثاني الضوئي فيبدأ بتردد مقداره $\omega_+^2 = 2C\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)$ عند مركز منطقة برلوان ($k=0$) ويتناقص تردده حتى يصل إلى $\omega_+^2 = \left(\frac{2C}{M_2}\right)^{½}$ عند حدود منطقة برلوان ($k=\pm\frac{\pi}{a}$) كما هو واضح من الشكل (3.9). ونجد لهذا الفرع بأن $\frac{A_1}{A_2}=-\frac{M_2}{M_1}$ عند النقطة $k \cong 0$. وهذا يعني بأن الذرتين تهتزان في اتجاهين متعاكسين في هذا الفرع وبحيث يبقى مركز الثقل ثابتًا، ويؤول التردد إلى مقدار ثابت هو $\omega^2 = 2C\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)$.

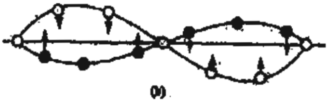
أما عند القيمة العظمى للمتجه الموجي $k=\pm\frac{\pi}{a}$ فإن النسبة $\frac{A_1}{A_2}\to 0$، ويعني هذا بأن الذرة M_2 هي التي تهتز بينما تبقى الذرة M_1 ساكنة ويعتمد التردد على M_2 فقط. (الشكل 3.10)

وترجع تسمية الفرع الأدنى بالفرع الصوتي لأنه هو الفرع الذي يتناقص تردده إلى الصفر عندما تقترب $k\to 0$، وعند ذلك فإن العلاقة بين التردد والمتجه k تصبح خطية $\omega = u_s k$ وتنتشر الأمواج الصوتية طويلة الأمواج ($\lambda >> a$) بسرعة ثابتة u_s في البلورة دون أن يحدث لها أي تفرق (dispersion).

أما تسمية الفرع الأعلى بالفرع الضوئي فهو الفرع الذي لا يتناقص تردده مع اقتراب k من الصفر، أي أن $\omega\underset{k\to 0}{(k)} \neq 0$. وهو الفرع الذي تهتز فيه الذرتان M_1, M_2 في اتجاهين متعاكسين. وفي البلورات الأيونية تكون أحداهما موجبة الشحنة والأخرى سالبة الشحنة. ونتيجة لاهتزازهما في اتجاهين متعاكسين يتولد عزم كهربائي متذبذب داخل الخلية الأولية. وإذا ما تعرضت البلورة إلى أمواج كهرومغناطيسية (الأشعة تحت الحمراء مثلاً) فإن العزوم الكهربائية المتذبذبة داخل البلورة تتفاعل مع أمواج الضوء الساقط على البلورة ويحصل امتصاص كبير للضوء الساقط عندما يكون تردد الضوء الساقط مساويًا للتردد ω_+ عند النقطة $k = 0$. ويسبب هذه الظاهرة – تفاعل الضوء مع الاهتزازات البلورية $\omega_+(0)$ وقدرته على إثارتها – سمي هذا الفرع بالفرع الضوئي.

ويبين الشكل (3.11) الفرق بين اهتزاز الذرات في الفرعين عندما يمر نمط اهتزازي مستعرض (Transverse) إذ يظهر هذا الفرق بوضوح أكثر للإزاحة المستعرضة منه للإزاحة الطولية.

(a)



(b)

الشكل (3.11):

(a) الفرع الصوتي المستعرض – إزاحة النوعين من الذرات في نفس الاتجاه.

(b) الفرع الضوئي المستعرض – إزاحة النوعين من الذرات في اتجاهين متعاكسين (مع بقاء مركز الثقل ثابتًا)

5–3 الاهتزازات البلورية في ثلاثة أبعاد

لقد أخذنا في معالجتنا للشبيكة الخطية المؤلفة من ذرتين الإزاحات الخطية في اتجاه خط الشبيكة (في بعد واحد)، أي عالجنا الاهتزازات الطولية فقط. وكما ذكرنا سابقاً فإن هناك أيضاً اهتزازات مستعرضة في اتجاهين معامدين لخط سير الموجة، وإذا كان خط سير الموجة في اتجاه x لكان هناك أمواج اهتزازية مستعرضة في كل من الاتجاهين y,z. ويكون عدد الفروع في طيف الاهتزازات ثلاثة: اثنان مستعرضان وواحد طولي وقد يتطابق الفرعان المستعرضان في بعض الحالات.

ويصعب التمييز (الفصل) بين الاهتزازات الطولية والمستعرضة إلا في بعض الاتجاهات عالية التماثل مثل [111], [110], [100]. وتكون الاهتزازات مختلطة في الاتجاهات العامة. ويتضح لنا مما سبق أن لكل بلورة ثلاثة فروع $\omega(k)$ صوتية هي التي تمثل الأمواج الصوتية (عندما تكون k صغيرة). هذا إذا اشتملت الخلية الأولية للبلورة على ذرة واحدة كما هو الحال في كثير من الفلزات التي تتبلور على هيئة الشبيكة (fcc) أو الشبيكة (bcc) (تشتمل الخلية الأولية لكل من (fcc)، (bcc) على ذرة واحدة فقط). ولذلك فإن فروع الاهتزازات في هذه البلورة هي فروع صوتية فقط.

ويكون عدد الأنماط الاهتزازية لكل فرع من هذه الفروع مساوياً للعدد N، عدد الخلايا الأولية في البلورة، كما هو الحال للاهتزازات في بعد واحد، وعليه فإن العدد الكلي لأنماط الاهتزاز يساوي 3N .

وإذا اشتملت الخلية الأولية على أكثر من ذرة واحدة، فإننا نحصل على ثلاثة فروع ضوئية، $\omega(k)$ ، إضافية لكل ذرة إضافية. والفروع الضوئية هي التي لا تزول ترددتها إلى الصفر عندما $k \cong 0$. ففي بلورة الماس مثلاً تشتمل الخلية الأولية على

ذرتين من نفس النوع، وينشأ عن ذلك ترددات الفرع الضوئي (اهتزاز الذرتين في اتجاهين متعاكسين). وحيث أن الذرتين متشابهتان فلا يتولد عزم كهربائي متذبذب ولا تتفاعل ذرات الماس مع الضوء. كما أن الفروع الضوئية الثلاثة تتحد معًا عند النقطة $k = 0$.

وبالمقابل فإن الخلية الأولية لبلورة ZnS مثلاً تشتمل على ذرتين ولها شبيكة تشبه الشبيكة الماسية، ولكن اختلاف الذرتين يؤدي إلى توليد عزم كهربائي متذبذب يتفاعل مع الضوء. كما يؤدي إلى رفع التقاء الفرع الضوئي الطولي مع الفرعين المستعرضين عند $k = 0$.

لقد رأينا بأن طيف الاهتزازات البلورية يتألف من نوعين رئيسيين: الطيف الصوتي، والطيف الضوئي، ولكل طيف منهما اهتزازات طولية وأخرى مستعرضة، ونلخصها في الجدول التالي:

I– Acoustical Spectrum (A)

وفيها:

LA	طولية صوتية
TA_1	مستعرضة صوتية
TA_2	مستعرضة صوتية

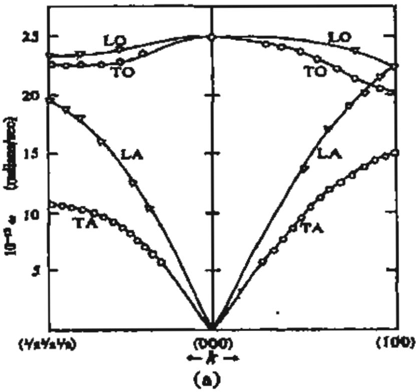
II– Optical Spectrum (O)

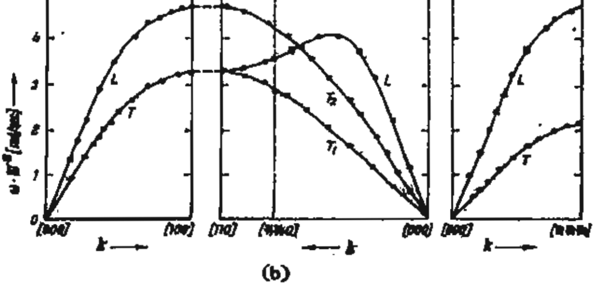
وفيها:

LO	طولية ضوئية
TO_1	مستعرضة ضوئية
TO_2	مستعرضة ضوئية

وفي الطيف الضوئي قد يزيد العدد عن ثلاثة فروع، إذا اشتملت الخلية الأولية في البلورة على أكثر من ذرتين، فإن كان في الخلية الأولية ثلاث ذرات ارتفع عدد الفروع الضوئية إلى ستة فروع. وبشكل عام يشتمل الطيف الاهتزازي في ثلاثة أبعاد على ثلاثة فروع صوتية، وعلى 3(p−1) فروع ضوئية حيث p عدد لذرات في الخلية الأولية.

وقد تتطابق بعض هذه الفروع في نفس الاتجاه وقد يتطابق فرعان في اتجاهين مختلفين عند نقطة ما في منطقة برلوان. ويبين الشكل (3.12) طيف هذه الاهتزازات لعنصر الماس ولفلز النحاس مثلاً.





الشكل (3.12): (a): طيف الفونونات لعنصر الماس (diamond)

(b) طيف الفونونات لعنصر النحاس (Cu).

ولما كان عدد الأنماط الاهتزازية للفرع الواحد يساوي عدد الخلايا الأولية N في البلورة، فإن العدد الكلي لهذه الأنماط يساوي $3N + 3(p-1)N = 3pN = 3(pN)$ أي يساوي ثلاثة أمثال العدد الكلي للذرات الموجودة في البلورة.

ويمكن الحصول تجريبيًا على أطياف الأنماط الاهتزازية $\omega(k)$ بفروعها المختلفة باستخدام طريقة تشتت النيوترونات غير المرن عن البلورات. ويتم ذلك عادة باختيار اتجاهات مختلفة للمتجه k داخل منطقة برلوان الأولى: في حالات مثل $(100)\|\vec{k}$ أو $(110)\|k$ أو $(111)\|k$ ثم نرسم النتائج كما هو موضح في الشكل (3.12) أعلاه.

وتتمثل أهمية هذه الأطياف للأنماط الاهتزازية في أنه يمكن من خلال معرفتها اشتقاق الخواص الترموديناميكية والحرارية للمادة واستخلاص بعض الخواص الأخرى.

كما يمكن أيضًا من خلال تحليل نتائج هذه الأطياف الحصول على معلومات مفصلة عن ثوابت القوى المرنة بين الذرات وبالتالي عن أنواع قوى الربط بين الذرات في المواد الصلبة.

3–6 تعداد الأنماط الاهتزازية

يعرف النمط (mode) الاهتزازي بأنه تلك الموجة الاهتزازية التي لها تردد ω، ومتجه موجي $\vec{k}$، وطاقة $E = \hbar\omega$. وكثيرًا ما يسمى النمط أيضًا بـ (الحالة) خاصة عند دراسة الجسيمات. وتعرف كثافة هذه الأنماط والحالات على النحو $N(\omega), N(E), N(k)$ حيث تمثل

$N(\omega)$ عدد الأنماط في الفترة ما بين $\omega, \omega + \Delta\omega$

$N(E)$ عدد الأنماط في الفترة ما بين $E, E+dE$

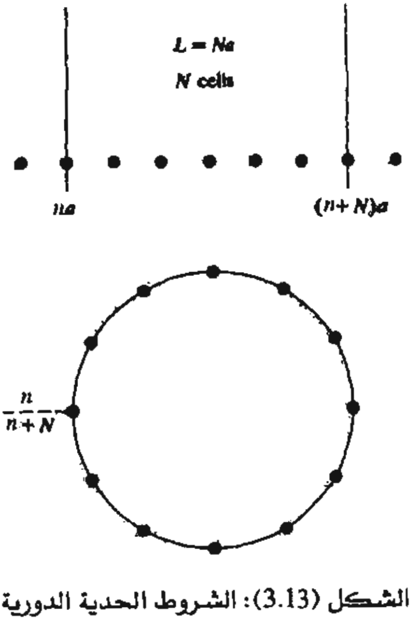
$N(k)$ عدد الأنماط في الفترة ما بين $k, k+dk$

أي أن

$$dN = N(\omega)d\omega = N(E)dE = N(k)d^3k$$

ويمكن الوصول إلى كل من $N(E), N(\omega)$ من خلال معرفتنا لـ $N(k)$ ومعرفة $E = E(k)$.

وحتى نتجاوز آثار نهاية حدود البلورة (أو سطوحها) فسوف نستخدم الشروط الحدّية الدورية. وإذا رجعنا إلى البلورة الخطية في بعد واحد، فإن هذه الشروط تعني أن الذرة n عند بداية البلورة والذرة (n + N) عند نهاية طول البلورة (حيث $N \to \infty$) يجب أن يهتزا باتفاق في الطور وبنفس السعة (انظر الشكل 3.13).



الشكل (3.13): الشروط الحدية الدورية.

أي أن

$$u_n = u_{n+N}$$
$$ue^{ikna} = ue^{ik(n+N)a}$$

وبالتالي فإن $e^{ikNa} = 1$

m عدد صحيح $kNa = 2\pi m$

L طول البلورة $kL = 2\pi m$

$$k = \frac{2\pi}{L} m$$

$$k = 0, \frac{2\pi}{L}, \frac{4\pi}{L}, \frac{6\pi}{L} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.15)$$

أي أن هناك قيمة واحدة للمتجه $\vec{k}$ لكل فترة $(\frac{2\pi}{L})$ في فضاء k.

ومن ذلك نرى بأن كثافة الحالات (الأنماط الاهتزازية)، أي عدد هذه الأنماط لوحدة الطول في الفضاء $\vec{k}$ تساوي $\left(\frac{L}{2\pi}\right)$ للبلورة الخطية في بعد واحد.

ولو رمزنا لكثافة الحالات (Density of States) بالرمز $D(k)$ فإنها تساوي في بعد واحد

$$D(k) = \frac{L}{2\pi} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.16)$$

وهي لا تعتمد على k.

وعلى سبيل المثال نأخذ بلورة طولها 1cm والمسافة بين نقاط الشبيكة لها تساوي 10^{-8}cm، ونجد أن الفترة

$$\frac{2\pi}{L} \sim 1cm^{-1}$$

بينما يكون طول منطقة برلوان الأولى $\frac{2\pi}{a} \sim 10^8\, cm^{-1}$

أي أن هناك عددًا من الأنماط يساوي تقريبًا $10^8 \cong (\frac{L}{2\pi} \times \frac{2\pi}{a})$ موزعة بانتظام داخل منطقة برلوان الأولى. ومع أن هذا التوزيع متقطع $(\Delta m = 1)$، إلا أن قيم k متقاربة جدًا بحيث يمكن اعتبار هذه القيم مستمرة.

وكما ذكرنا سابقًا فإن لكل قيمة من قيم k ثلاثة أنماط، أحدهما طولي واثنان مستعرضان؛ وبذلك يكون عدد الأنماط للبلورة الخطية في بعد واحد يساوي

(حجم منطقة برلوان) * (الكثافة) * 3

عدد الأنماط يساوي:

$$3 \cdot \frac{L}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{a} = \frac{3L}{a} = \frac{3Na}{a} = 3N \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3.17)$$

ونستطيع استخدام هذا التحليل للاهتزازات في بعد واحد (x مثلاً) لمعالجة الاهتزازات في بعدين وفي ثلاثة أبعاد، وذلك باستخدام نفس الشروط الحدية الدورية في الاتجاهين z,y حيث أن:

طول البلورة في الاتجاه x $\quad L_x = N_1 a$

طول البلورة في الاتجاه y $\quad L_y = N_2 b$

طول البلورة في الاتجاه z $\quad L_z = N_3 c$

a, b, c هي متجهات الخلية الأولية

وعليه فإن كثافة الحالات في بعدين تساوي

$$D(k) = \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} = \frac{A}{(2\pi)^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3.18)$$

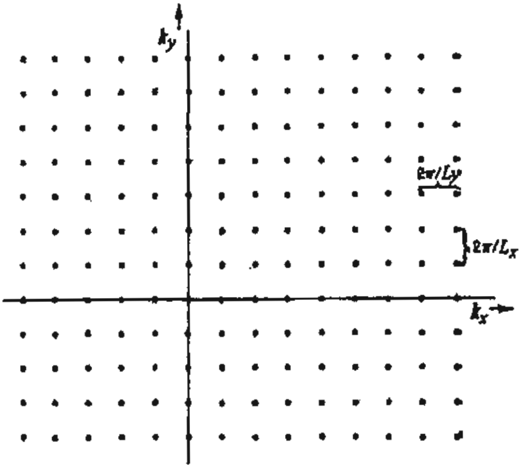
كما أن هذه الكثافة في ثلاثة أبعاد تساوي:

$$D(k)=\frac{L_xL_yL_z}{(2\pi)^3}=\frac{V}{(2\pi)^3} \quad \text{.....................} \quad (3.19)$$

حيث V حجم البلورة

وهي كثافة منتظمة ولا تعتمد على k ، أي أن الأنماط الاهتزازية موزعة بانتظام داخل منطقة برلوان الأولى في فضاء الشبيكة المقلوبة.

ويبين الشكل (3.14) كيفية توزيع قيم k في بعدين (x–y plane)



الشكل (3.14): قيم k الممكنة في المستوى x–y مع وضوح الشروط الدورية

وتعتبر العلاقة (3.19) من أهم العلاقات وأكثرها فائدة في فيزياء الأجسام الصلبة، إذ نستطيع من خلالها الربط بين الخواص الفيزيائية التي يمكن قياسها وبين الاهتزازات أو الجسيمات الميكروسكوبية داخل البلورات. ومن الأمثلة على هذه الجسيمات الميكروسكوبية: الإلكترونات (وهي توصف كأمواج في الفيزياء الكمية)، والفونونات (الأمواج الاهتزازية المكممة)، والفوتونات، وأنواع أخرى من الإستثارات (excitations) المكممة مثل الماغنونات، البلازمونات، البولارونات

وغيرها. وتشترك جميع هذه الإستثارات في خاصية واحدة، وهي أنها حركات جماعية لجميع الذرات في البلورة وليست لذرات معينة دون أخرى. وهي تأخذ شكل الأمواج المنتشرة وتوصف بالدالة $e^{ik.r}$ وتخضع للشروط الدورية للبلورة كما مر معنا.

كما أن طاقة هذه الجسيمات (الإستثارات) تعتمد على المتجه الموجي $\vec{k}$ ، أي أن $E = E(k)$ وبالتالي فإن التردد ω يعتمد أيضًا على k ، $\omega = \omega(k)$. وتختلف هذه العلاقات حسب نوع الجسيم، فطاقة الإلكترون $E = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ، وطاقة الفونون تساوي $E = \hbar c_s k$ ، وطاقة الفوتون $E = \hbar ck$.

ومن خلال معرفة العلاقة بين الطاقة E والمتجه الموجي k يمكن حساب كثافة الحالات لوحدة الطاقة، أي $D(E)$. وبالرجوع إلى المعادلة (3.19) التي تعطي كثافة الحالات في الفضاء k ، فإن عدد الحالات في خلية حجميه ($dk_x dk_y dk_z$) في الفضاء k يساوي

$$\frac{V}{(2\pi)^3}\int_{B.Z.} d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3}\int 4\pi k^2 dk$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int E^{1/2} dE = \int D(E)\, dE$$

أي أن كثافة الحالات لوحدة الطاقة تساوي (عندما تكون طاقة الجسم $E = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$)

$$D(E) = \frac{V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \qquad (3.20)$$

أي أن هذه الكثافة تتناسب طرديًا مع $E^{1/2}$.

أما إذا كانت هذه الجسيمات تتحرك في بعدين فقط فإن عدد الحالات في المساحة $dk_x dk_y$ يساوي

$$\frac{A}{(2\pi)^2}\int dk_x dk_y = \frac{A}{(2\pi)^2}\int 2\pi k dk$$

$$= \frac{A}{4\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)\int dE = \int D(E)dE$$

أي أن كثافة الحالات للحركة في بعدين ثابتة ولا تعتمد على E ، أي

$$D(E) = \frac{A}{4\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \quad\text{.................... (3.21)}$$

وإذا كانت الحركة في بعد واحد فإننا نحصل على

$$\frac{L}{2\pi}\int dk = \frac{L}{2\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\int E^{-1/2} dE = \int D(E)\,dE$$

أي أن كثافة الحالات للحركة في بعد واحد تساوي

$$D(E) = \frac{L}{2\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} E^{-1/2} \quad\text{.................... (3.22)}$$

إن هذه العلاقات (3.20, 3.21, 3.22) تنطبق على الجسيمات التي تعتمد طاقتها على مربع المتجه الموجي.

أما الجسيمات التي تعتمد طاقتها اعتمادًا خطيًا على k ، أي $E = \hbar ck$ ولا تعتمد على اتجاه k ، فإن كثافة الحالات لهذه الجسيمات للحركة في ثلاثة أبعاد:

$$\frac{V}{(2\pi)^3}\int 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}\int E^2 dE = \int D(E)\,dE$$

أي أن:

$$D(E)=\frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}E^2 \quad \text{.................... (3.23)}$$

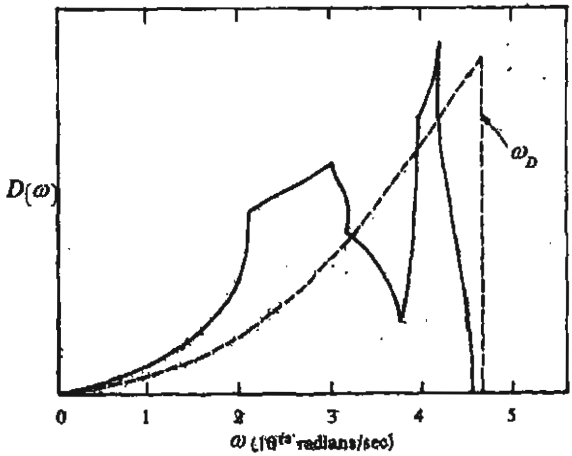
وهي تتناسب طرديًا مع مربع الطاقة.

ولهذا النوع من الجسيمات فإن $D(E)\sim E$ للحركة في بعدين.

$D(E)\sim$ const للحركة في بعد واحد.

ويتضح من ما سبق أن كثافة الحالات $D(E)$ تعتمد بشكل رئيسي على كيفية تغير طاقة الجسيم مع المتجه الموجي $E(k)$ ضمن شرائط الطاقة المسموح بها (energy bands). وتكون هذه الكثافة $D(E)$ في العادة أكثر تعقيدًا من النتائج التي حصلنا عليها.

وعلى سبيل المثال يبين الشكل (3.15) كيفية تغير $D(E)$ مع طاقة الفونونات لفلز النحاس.



شكل (3.15): كثافة الحالات $D(\omega)$ للفونونات لفلز النحاس. ويمثل الخط المنقط تقريب ديباي بحيث تتساوى المساحة بين الرسمين (لاحظ أن:

$\omega_D\sim 4.5\times10^{13}$ rad/s وعليه فإن $\theta_D\sim 344K$.

ويظهر من الشكل بأن $D(E)$ تتفق مع النتيجة $D(E) \sim E^2$ عندما تكون قيمة E (أو ω) صغيرة، ولكن هناك نقاطًا تسمى بالنقاط الحرجة يكون عندها $\frac{\partial D}{\partial E}$ غير مستمر وقيمته كبيرة جدًا على أحد جانبي النقطة. وتوجد هذه النقاط عند النهايات الصغرى والكبرى للطاقة أي عندما $\nabla_k E = 0$.

مسائل

1- خذ خطًا واحدًا من الذرات (كتلة ذرة M) في اتجاه واحد، وجد كيفية اعتماد التردد ω على المتجه الموجي k للأمواج الاهتزازية، إذا علمت أن ثابت الزنبرك يساوي c_1 بين الذرة n وأولى الذرات المجاورة (n+1, n-1)، ويساوي c_2 بين الذرة n والذرات المجاورة الثانية (n+2, n-2). ثم جد:

- العلاقة $\omega(k)$ عندما تقترب k من الصفر.
- السرعة الجماعية عندما $k=\pm\frac{\pi}{9}$.

2- احسب الزخم الكلي للاهتزازات البلورية لمجموع الذرات N في بعد واحد أي

$$\vec{P}=\sum_{n=0}^{N} M\dot{u}_n$$

الفصل الرابع
الفونونات والخواص الحرارية

الفصل الرابع
الفونونات والخواص الحرارية

4-1 الفونونات

لقد رأينا في الفصل السابق بأن عدد الأنماط الاهتزازية (modes) الممكنة داخل البلورة يساوي ثلاثة أمثال عدد الذرات الموجودة في هذه البلورة؛ وأن لكل نمط تردد معين (ω) وطول موجي أو متجه موجي $\vec{k}$ تقع قيمته ضمن منطقة برلوان الأولى. وتتوزع هذه الأنماط الاهتزازية على الفروع الصوتية والفروع الضوئية التي تمثل كيفية اعتماد ω على المتجه الموجي، أي $\omega(k)$. وتقع هذه الفروع ضمن منطقة برلوان ($\frac{-\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a}$) وتعتمد في أشكالها على أنواع الذرات وعددها الموجود في الخلية الأولية للبلورة وعلى نوع التكوين البلوري وفترة الترتيب الدوري للذرات.

ويرافق كل نمط من هذه الأنماط طاقة معينة، وزخم معين (momentum). ويمكن (من خلال نظرية الاهتزازات) أثبات بأن الطاقة المرافقة لنمط اهتزازي معين تساوي طاقة جسم يهتز بحركة توافقية بسيطة (SHO) ترددها يساوي تردد النمط المذكور وكتلة الجسم تساوي كتلة مجموع الذرات المشتركة في النمط الاهتزازي

$$E_i(Mode) = E_{SHO}(\omega_i)$$

$$M\omega^2 < u^2 >_i = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

أي أن متوسط سعة الاهتزاز $< u^2 >$ كلاسيكيًا يناظر العدد الكمي n في المعالجة الكمية للجسم المهتز.

وانطلاقًا من مبدأ الطبيعة الثنائية للأمواج والجسيمات فإن طاقة الأمواج الاهتزازية في البلورات توصف بأنها مكممة على هيئة حزم موجية تسمى الواحدة منها (quantum) وأن طاقة الحزمة الواحدة تساوي $\hbar\omega$ وتسمى الحزمة الواحدة المكممة بـ (الفونون) Phonon، تمامًا كما هي الحال في الأمواج الكهرومغناطيسية عند تكميمها إلى حزم موجية تسمى (فوتونات) وطاقة الفوتون الواحد تساوي أيضًا $\hbar\omega$.

فالاهتزازات الموجية داخل البلورات هي مجموعة من الفونونات أثيرت بسبب الطاقة الحرارية للبلورة، وهي تشبه في هذا الوضع مجموعة الفوتونات التي تتألف منها الأمواج الكهرومغناطيسية داخل تجويف حراري درجة حرارته T.

وبناء على تكميم الطاقة الاهتزازية إلى فونونات، فإن طاقة النمط الاهتزازي الذي تردده (ω) تساوي

$$E(\text{mode}) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

بمعنى أن هذا النمط يشتمل على عدد n من الفونونات. وأن هذا النمط الإهتزازي يمكن أن يكتسب طاقة أو يفقدها بوحدات كل منها يساوي طاقة فونون ($\hbar\omega$) واحد. أي أن الطاقة الاهتزازية للأمواج المرنة في البلورات لا تتغير إلا بمقدار معلوم (quantum) يسمى الفونون وطاقته تساوي $\hbar\omega$. ويتألف كل نمط اهتزازي في البلورة من مجموعة من هذه الفونونات، وقد يفقد هذا النمط فونونًا أو

يكتسب آخر من خلال تفاعله مع الأنماط الأخرى أو مع أمواج كهرومغناطيسية تسقط على البلورة. وكما ذكرنا فإن طاقة الفونون والزخم المرافق له

$$\epsilon_{ph} = \hbar\omega$$

$$\bar{p} = \frac{h}{\lambda} = \hbar\bar{k} \quad \text{.....................} (4.1)$$

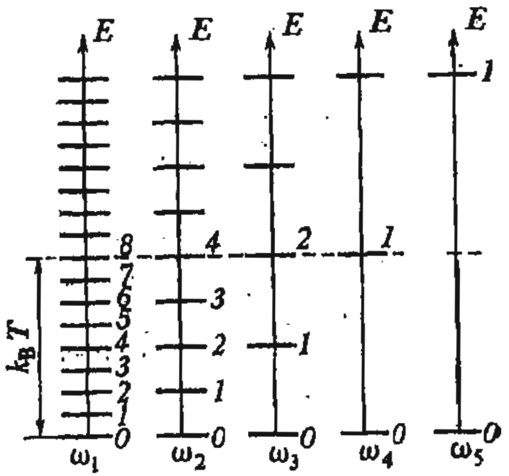
حيث ω هي التردد، k هي المتجه الموجي. وعندما تكون العلاقة خطية بينهما، أي $\omega = \text{v}k$ حيث v هي سرعة الصوت، فإن الطاقة تساوي أيضًا

$$E = p\text{v} \quad \text{....................} (4.2)$$ للفونون

وفي ضوء هذه الصورة للاهتزازات البلورية نستطيع القول بأن البلورة كأنها صندوق حجمه V مملوء بغاز من الفونونات. ويعتمد عدد الفونونات التي تصدر عن النمط الاهتزازي (mode) على الطاقة التي يحملها هذا النمط (أي على مربع سعة الاهتزاز). فإذا قلنا بأن هذا النمط قد أثير إلى المستوى الثالث فإن طاقته تساوي $E_3 = \left(3 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$، ويعني ذلك بأن هذا النمط قد ولّد ثلاثة فونونات طاقة كل منها تساوي $\hbar\omega$. ويعتمد عدد الفونونات أيضًا على درجة الحرارة T من خلال دالة التوزيع للجسيمات البوزونية (الفونونات جسيمات بوزونية):

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

ونرى من هذه الدالة بأن الفونونات التي يمكن توليدها من الأنماط الاهتزازية هي تلك التي لا تتجاوز طاقتها الطاقة الحرارية، أي هي التي $\hbar\omega \approx k_B T$، إذ أن احتمال إثارة الاهتزازات عالية التردد ($\hbar\omega > k_B T$) ضئيل جدًا.



الشكل (4.1): توضيح بأن الأنماط الاهتزازية المثارة هي التي طاقة الفونونات فيها تساوي $\hbar\omega \le k_B T$

ولتوضيح ذلك نرسم مستويات الطاقة المكممة ($n\hbar\omega$) عندما يكون تردد الجسيم المهتز ω_1 أو ω_2 أو ω_3 أو ω_4 حيث $\omega_2 = 2\omega_1$ ، $\omega_3 = 2\omega_2$ ، $\omega_4 = 2\omega_3$ (أنظر الشكل 4.1).

فإذا كانت درجة حرارة البلورة تساوي T بحيث أن $k_B T \cong 8\hbar\omega_1$ مثلاً، صار من الممكن إثارة النمط الاهتزازي الذي تردده ω_1 إلى المستوى الثامن تقريبًا (أي أنه يولد ثمانية فونونات كل منها طاقتة ($\hbar\omega_1$). أما النمط الاهتزازي الذي تردده ω_2 فيمكن إثارته إلى المستوى الرابع، والنمط الاهتزازي الذي تردده ω_3 يثار إلى المستوى الثاني، والنمط الرابع ω_4 يثار إلى المستوى الأول. أما الأنماط الاهتزازية الأعلى ترددًا ($\hbar\omega > k_B T$) فلا يمكن إثارتها إلا نادرًا.

ونعود الآن إلى توضيح مفهوم "الزخم momentum" للفونون. وكما ذكر في العلاقة (4.1)، فإن الفونون يتفاعل مع الجسيمات الأخرى كالفوتونات

والإلكترونات والنيوترونات كأن له زخمًا مقداره $\hbar k$. وحقيقة الأمر أن الفونون داخل البلورة لا يحمل زخمًا بالمعنى المعروف، وذلك لأن الاهتزازات البلورية تنقل طاقة ولكنها لا تنقل المادة من أماكنها، انسجامًا مع حقيقة أن مجموع إزاحات الذرات للنمط الاهتزازي يساوي صفرًا، أي أن

$$\sum u_n = \sum_{n=0}^{N-1} e^{inka} = \frac{1-e^{iNka}}{1-e^{ika}}$$

وبما أن قيم k تساوي $k=\frac{2\pi}{L}m$ حيث $L=Na$، m عدد صحيح. فإن:

$$e^{iNka} = e^{\pm 2\pi i m} = 1$$

أي أن:

$$\sum u_n = 0$$

ولذا فإن الزخم الذي يبدو مرافقًا للفونون أثناء تفاعله مع الجسيمات الأخرى يطلق عليه أسم "الزخم البلوري crystal momentum". ولو عرفنا الزخم البلوري للفونون على النحو $\vec{P}=\hbar\vec{k}$ حيث $\vec{k}$ هو المتجه الموجي له، فإن معادلات حفظ الطاقة وحفظ الزخم عندما يتفاعل الفونون مع شعاع من النيوترونات مثلاً (أثناء تشتت النيوترونات عن البلورة) تكون على النحو

$$\left.\begin{aligned} E' &= E \pm \hbar\omega(k) \\ P' &= P \pm \hbar k + \hbar\vec{G} \end{aligned}\right\} \qquad \text{..................} \ (4.3)$$

حيث E طاقة النيوترونات الساقطة، E' طاقتها بعد تشتتها.

P زخم النيوترونات الساقطة، P' زخمها بعد التشتت.

k الزخم البلوري للفونون.

$\hbar\omega(k)$ طاقة الفونون.

– عندما يتولد فونون $\hbar\omega$ داخل البلورة نتيجة التفاعل Phonon creation.

+ عندما يتم امتصاص فونون من البلورة Phonon absorption.

ومن الواضح أن تشتت النيوترونات في هذه الحالة هو تشتت غير مرن لأن طاقة النيوترونات تتغير: تزيد عند امتصاص فونون من النمط ω ، وتنقص عندما تفقد (تُطلق) فونونًا إلى النمط ω . أي أن الزخم البلوري للفونون يساوي مقدار الفرق $(P' - P)$ في زخم النيوترونات المنتقل إلى البلورة. ويمكن إهمال متجه البلورة المقلوبة $\vec{G}$ المضاف عند إجراء الحسابات لأن $\omega(k)$ هي دالة دورية في البلورة المقلوبة:

$$\omega(k \pm G) = \omega(k)$$

ومن خلال المعادلات السابقة نرى بأن إجراء تجربة تشتت النيوترونات يعطينا نتيجة بأن هناك نمطًا اهتزازيًا تردده يساوي $\frac{E' - E}{\hbar}$ والمتجه الموجي له يساوي $\frac{P' - P}{\hbar}$ ، ومن قياس كل من E', E ، P', P نكون قد حددنا نقطة في الطيف الفونوني للبلورة، أي نكون قد حددنا قيمة كل من التردد ω للفونون (أو طاقته $\hbar\omega$) والمتجه الموجي $\vec{k}$ له. ونستطيع أن نبين على سبيل المثال هذه القيم للفونونات، إذ تكون طاقة الفونون عند نقطة في منتصف الفرع الصوتي في الطيف الفونوني تساوي تقريبًا نصف طاقة درجة حرارة ديباي، أي

$$\hbar\omega = \frac{1}{2} k_B \theta_D = k_B (150) = 0.013\, eV$$

وعليه فإن التردد والمتجه الموجي للفونون يساوي تقريبًا

$$\omega \approx 2 \times 10^{14}\, rad \sec^{-1}$$

$$k \approx 2\, \mathring{A}^{-1}$$

أي أن قيم الطاقة للفونونات البلورية هي من نفس رتبة قيم الطاقة لأشعة النيوترونات الحرارية (ميلي إلكترون فولت)، ولذا يسهل الكشف تجريبيًا عن أي تغير في طاقة النيوترونات $(E'-E)$ أو في زخمها $(P'-P)$.

وترجع تسمية زخم الفونون بالزخم البلوري إلى أنه لا يمكن تحديد قيمة وحيدة لمتجه الفونون k وذلك بسبب الانتظام الدوري للشبيكة، حيث أن المتجه الموجي k للنمط الاهتزازي (أو للفونون) يكافئه أي متجه موجي آخر $(k \pm G)$ حيث G أحد متجهات البلورة المقلوبة. أي كأن الزخم الفونوني هو زخم انتقل إلى البلورة أو منها في العمليات التفاعلية التي ينشأ عنها انبعاث أو امتصاص فونون. وقد يحصل أن يتم انبعاث أو امتصاص أكثر من فونون واحد في بعض العمليات، ولكن هذه العمليات أقل احتمالاً من تلك التي يحصل فيها تبادل فونون واحد.

وتشترك الفونونات مع الفوتونات في خاصية أخرى وهي أن عددها ضمن نظام معين ليس ثابتًا بسبب أن عمليات الانبعاث (emission) والامتصاص (absorption) مستمرة. فقد يُمتص فونون تردده (ω) وينبعث بدلاً منه اثنان أو ثلاثة من الفونونات ذات ترددات أخرى تختلف عن (ω).

4–2 الخواص الحرارية

تعتمد الطاقة الداخلية E للجسم الصلب على درجة الحرارة T إذ تؤدي زيادة T إلى زيادة في الطاقة الحركية للجسيمات وإلى زيادة في الطاقة الاهتزازية للذرات. ومع بقاء حجم الجسم الصلب ثابتًا فإن

$$dE = dQ = C_V dT$$

حيث C_V هي السعة الحرارية للجسم الصلب، وهي تساوي مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة الجسم درجة واحدة، وهي تعرف كما يلي:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T}\bigg)_V \equiv T\frac{\partial S}{\partial T}\bigg)_V \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots (4.4)$$

وسوف نبدأ بدراسة هذه الخاصية الهامة، أي C_V ، ونعالج الخصائص الأخرى مثل التوصيل الحراري للأجسام أو الأجسام فائقة التوصيل، أو الأثر الحراري على العزوم المغناطيسية في المواد المغناطيسية في فصول قادمة. وقبل استعراض النماذج النظرية لحساب السعة الحرارية C_V ، نذكر أولاً بعض الحقائق التجريبية الثابتة عن هذه الخاصية للأجسام الصلبة:

1) إن قيمة C_V لجميع المواد الصلبة (أحادية الذرة) تقريبًا تساوي $C_V = 3Nk_B = 25J/mol^{-1}K^{-1}$ حيث k_B هو ثابت بولتزمان، N عدد الذرات في المول الواحد، وذلك عند درجة حرارة الغرفة (300K) أو أكثر قليلاً.

2) تنخفض السعة الحرارية بشكل سريع نحو الصفر عند درجات الحرارة المنخفضة لمعظم المواد ($C_V \sim T^3$) وعند الدرجات المنخفضة جدًا تنخفض خطيًا ($C_V \sim T$) للفلزات.

3) وفي المواد المغناطيسية الصلبة يساهم ترتيب العزوم المغناطيسية (وبالتالي الطاقة المغناطيسية) عند درجات الحرارة المنخفضة $T < 1K$ مساهمة كبيرة في قيمة C_V.

وحتى نستطيع فهم هذه الحقائق التجريبية وتفسير تفاصيلها المختلفة، فإن علينا أن نعتمد بعض النماذج النظرية لحساب الطاقة الداخلية للبلورة، ومنها نجد السعة الحرارية لها. وتشكل الطاقة الاهتزازية للأنماط المختلفة داخل البلورة أكبر وأهم مساهمة في الطاقة الداخلية للبلورة.

ولو أخذنا بلورة تحتوي على عدد N من الذرات، فإن عدد الأنماط الاهتزازية الممكنة يساوي ثلاثة أمثال عدد الذرات، أي 3N. وإذا اعتبرنا كل نمط بأنه

يكافئ جسمًا يتحرك حركة توافقية بسيطة (SHO) في بعد واحد كان لدينا داخل البلورة نظام مؤلف من عدد 3N من الأنماط الاهتزازية المستقلة، كل منها له تردد $\omega(k)$ ، وتكون الطاقة الاهتزازية الكلية تساوي مجموع طاقات هذه الأنماط، أي

$$E = \sum_{\substack{e \\ \text{all modes}}} \epsilon_l(\omega, T) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.5)$$

حيث ϵ_l هي متوسط طاقة النمط الاهتزازي الواحد، ويمكن حسابها من معرفتنا لمستويات الطاقة للجسيم الذي يهتز حركة توافقية بسيطة، وتعطى هذه المستويات بالعلاقة

$$\epsilon_n = (n + \tfrac{1}{2})\hbar\omega$$

وعليه فإن متوسط طاقة الجسيم الواحد تساوي

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_n (n + \frac{1}{2})\hbar\omega\, e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_n e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.6)$$

وبعد إجراء عمليات الجمع نجد أن

$$\bar{\epsilon} = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.7)$$

ويمثل الحد الأول الطاقة الصفرية (عند T = 0) للجسيم الذي يتحرك حركة توافقية بسيطة، بينما يمثل الحد الثاني متوسط عدد الفونونات المثارة في النمط الاهتزازي الذي تردده ω . ولإيجاد الطاقة الكلية في المعادلة (4.7) علينا أن نعرف طيف الترددات الممكنة للأنماط الاهتزازية، وهناك نموذجان لتحديد قيمة ω لكل نمط وهما:

أ- **نموذج اينشتين** (Einstein model)

وفي هذا النموذج نفترض أن جميع الأنماط الاهتزازية لها نفس التردد ω ، وعليه فإن الطاقة الكلية تساوي:

$$E = 3N\hbar\omega\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.8)$$

وتكون الحرارة النوعية للبلورة على حجم ثابت تساوي

$$C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\right)$$

$$= 3Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/K_BT}}{\left(e^{\hbar\omega/k_BT}-1\right)^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.9)$$

وإذا عوضنا:

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_BT}$$

فإن:

$$C_V = 3Nk_B\frac{x^2e^x}{\left(e^x-1\right)^2}$$

وعند درجات الحرارة العالية ($x << 1$) فإن $\left(e^x \approx 1+x\right)$ وبذلك فإن السعة الحرارية تساوي

$$C_V = 3Nk_B$$

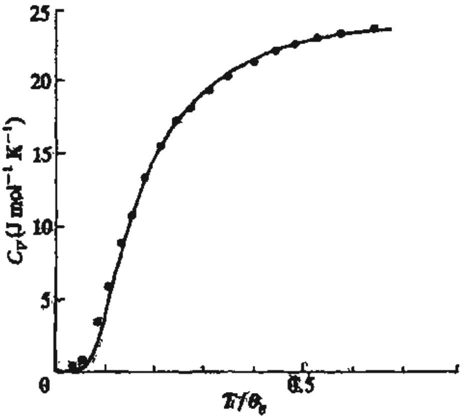
$$= 3R \ \text{(للمول الواحد)}$$

وهي نفس النتيجة المعروفة كلاسيكيًا ، وهذا يعني أن متوسط طاقة الجسيم المهتز يساوي k_BT عند درجات الحرارة العالية.

أما عند درجات الحرارة المنخفضة $(x >> 1)$ فإن $e^x >> 1$ وتصبح الطاقة $E = 3N\hbar\omega\, e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$ ، وبالتالي فإن السعة الحرارية تساوي:

$$C_V = 3Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} = 3Nk_B\left(\frac{\theta_e}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta_e}{T}} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.10)$$

حيث عرفنا درجة الحرارة $\theta_e = \left(\frac{\hbar\omega}{k_B}\right)$ وتسمى درجة حرارة اينشتين وهي تعتمد على خصائص الجسم الصلب وتختلف من مادة إلى أخرى، ويتم اختيارها عادة عمليًا بحيث تتطابق النتائج التجريبية مع العلاقة (4.10) إلى أفضل تطابق ممكن (أنظر الشكل 4.2). ويبدو من الشكل أن التطابق جيد، إلا عند الدرجات المنخفضة جدًا حيث تبين العلاقة (4.10) بأن C_V تنخفض بسرعة أكبر كثيرًا مما توضحه النتائج التجريبية.



الشكل (4.2): دالة أينشتين للحرارة النوعية لفلز الفضة ($\theta_e \sim 160K$)، ومدى تطابقها مع نتائج القياس حيث يظهر بأن التطابق جيد إلا عند الدرجات المنخفضة جدًا.

وتكمن أهمية هـذا النمـوذج في أنـه استطاع للمـرة الأولى أن يفسـر الانخفـاض السريع لقيمة C_V مع انخفـاض درجـة الحـرارة مـن خـلال تـكميم الطاقـة الاهتزازيـة للبلورات على هيئة حزم طاقية (quanta) سميت بالفونونـات. وكـان ذلك بعـد النجـاح الـذي حققـه تـكميم الأمـواج الـكهرومغنطيـسية إلى فوتونـات في تفـسير الظـاهرة الـكهروضوئية وتشتت الأشعة.

ب- نموذج ديباي (Debye model)

لم يـكن نموذج اينشتين مطابقًا للواقـع عنـدما اسـتخدمنا فيـه نفـس التـردد ω لجميـع الأنمـاط الاهتزازيـة في البلـورة. إذ مـن المعلـوم إن هنـاك ثلاثـة فـروع صـوتية في طيف ترددات الأنماط الاهتزازية لـكل بلورة ثلاثيـة الأبعـاد إذا كـانت الخليـة الأوليـة تشتمل على ذرة واحدة، وفـروع ضـوئية أخـرى إذا اشتملت الخليـة الأوليـة علـى أكثـر من ذرة واحدة.

وبناء على ذلـك يمـكن الحـصول علـى الطاقـة الداخليـة الاهتزازيـة للبلـورة بـأن نأخذ بالاعتبار جميع الأنماط الاهتزازية في فروع طيف الترددات.

وقد وجدنا في الفصل السابق (معادله 3.23) بأن عدد الأنماط الاهتزازية الـتي تقع تردداتها بين $(\omega, \omega + d\omega)$ للفرع الصوتي الواحد تعطى بالعلاقة

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3}4\pi k^2 dk$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3}4\pi \frac{\omega^2}{c^3}d\omega$$

حيـث اسـتخدمنا العلاقـة $\omega = ck$ للفـروع الـصوتية عنـدما تـكـون قيمـة k صغيرة، أي أن:

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{c^3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.11)$$

ولكن السرعة للنمط الطولي c_ℓ تختلف عن السرعة للنمط المستعرض c_t وحيث أن هناك نمطًا واحدًا طوليًا ونمطين مستعرضين، فإنه يمكن أن نعرف سرعة متوسطة للصوت c_s على النحو

$$\frac{3}{c_s^3}=\frac{1}{c_\ell^3}+\frac{2}{c_t^3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.12)$$

وعليه فإن كثافة الأنماط الاهتزازية تصبح:

$$D(\omega)=\frac{3V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{c_s^3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.13)$$

ويجب التنبيه هنا على أننا أخذنا الفروع الصوتية فقط للاهتزازات البلورية، كما افترضنا علاقة خطية بين التردد ω والمتجه الموجي $(\omega = c_s\, k)$ لجميع الفروع ولجميع قيم k داخل منطقة برلوان. والمعروف أن هذا الفرض صحيح للأنماط الاهتزازية ذات الأطوال الموجية الكبيرة (أكبر من المسافة بين الذرات المتجاورة). والسبب في اعتماد هذا الفرض في نموذج ديباي هو أنه جعل قيمة ω محدودة بسقف أعلى، سمي بتردد ديباي ω_D، أي أن ω تتغير من $0 \rightarrow \omega_D$ وليس من $0 \rightarrow \infty$. من الجدير بالملاحظة هنا أن كثافة الحالات تزداد بسرعة مع زيادة ω ($D(\omega \rightarrow \infty) \rightarrow \infty$) وتصبح قيمتها مستمرة.

أما الحد الأعلى لقيمة ω (تردد ديباي) فيمكن معرفته من العدد الكلي للأنماط الاهتزازية داخل النظام الذي يساوي 3N (حيث N عدد الذرات)، وبالتالي فإن:

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega)d\omega = 3N \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.14)$$

وبإجراء التكامل نجد أن:

$$\frac{V}{2\pi^2 c_s^3}\omega_D^3 = 3N$$

أو:

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 \frac{N}{V} c_s^3$$

$$\omega_D = c_s \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \quad \text{..................(4.15)}$$

وبالتعويض في المعادلة (4.13)، نجد بأن كثافة الحالات تساوي

$$D(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3}\omega^2 \qquad (\omega \le \omega_D) \quad \text{.................. (4.16)}$$

وحيث أن متوسط طاقة النمط الاهتزازي الواحد معروف (أنظر العلاقة 4.7 فإن الطاقة الداخلية الكلية لهذه الاهتزازات تساوي

$$E = \int_0^{\omega_D} \bar{\in}(\omega) D(\omega) d\omega$$

$$= \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3 \, d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} + E_0 \quad \text{.................. (4.17)}$$

حيث الطاقة الصفرية E_0 وهي تساوي

$$E_0 = \frac{9N\hbar}{2\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 d\omega = \frac{9}{8} N\hbar\omega_D \quad \text{.................. (4.18)}$$

وبإجراء التعويض الآتي:

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \qquad x_m = \frac{\theta_D}{T}$$

فإن الطاقة الكلية تصبح كما يلي

$$E = 9Nk_BT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3dx}{e^x-1} + E_0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.19)$$

ويسمى المقدار $\theta_D = \dfrac{\hbar\omega_D}{k_B}$ بدرجة حرارة ديباي، وهي درجة مميزة تعتمد على نوع المادة (مرونتها وسرعة الصوت فيها وعدد الجسيمات في وحدة الحجوم) ويسمى التكامل في العلاقة (4.19) أعلاه، بدالة ديباي، وقيمة هذا التكامل مثبتة في جداول خاصة.

ونستطيع الآن إيجاد الطاقة الاهتزازية والسعة الحرارية C_V الناشئة عنها عندما تكون T عالية ($T >> \theta_D$) وعندما تكون منخفضة ($T << \theta_D$):

1- عندما تكون $T >> \theta_D$ فإن قيمة x تكون صغيرة (x << 1) وعليه فإن

$$\int \frac{x^3dx}{e^x-1} = \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3dx}{1+x+\frac{x^2}{2}+\ldots-1} \approx \left(\frac{1}{3}\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 - \frac{1}{8}\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^4\right) \quad \ldots\ldots (4.20)$$

وبالتالي فإن الطاقة الكلية E تساوي

$$E = 9Nk_BT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \left(\frac{1}{3}\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 - \ldots\right) + E_0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.21)$$
$$\approx 3Nk_BT \qquad + E_0$$

وبذلك تكون السعة الحرارية

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \approx 3Nk_B \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.22)$$

وهي النتيجة الكلاسيكية المعروفة وتتطابق مع قيمتها في نموذج اينشتين.

2- عندما تكون $T << \theta_D$ فإن قيمة x تكون كبيرة $(x >> 1)$ وعليه فإن قيمة التكامل تصبح صغيرة جداً، ويمكن لنا ان نضع بدل $\frac{\theta_D}{T}$ قيمة كبيرة اي ∞ تقريبًا

$$\int_0^{\theta_D/T} \longrightarrow \int_0^{\infty}$$

وعندئذ فإن قيمة التكامل تصبح محدودة بقيمة عددية وهي تساوي

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

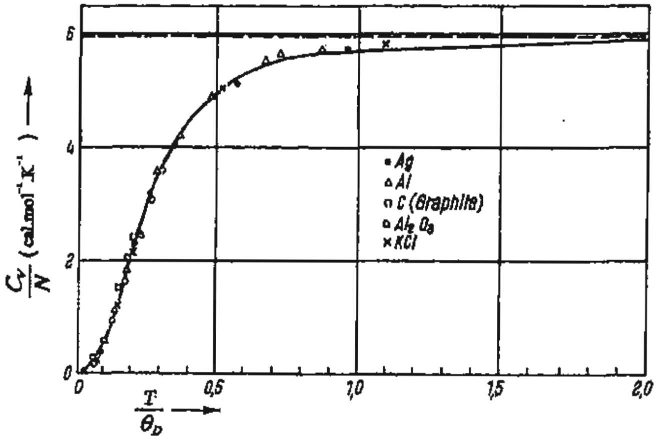
أي تصبح الطاقة الكلية مساوية

$$E \approx \frac{9}{15}\pi^4 N k_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 + E_0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.23)$$

وتكون السعة الحرارية C_V تساوي

$$C_V \approx \frac{12}{5}\pi^4 N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \sim T^3 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.24)$$

أي تعتمد السعة الحرارية للأجسام الصلبة على مكعب درجة الحرارة عند الدرجات المنخفضة ولو رسمنا المقدار $\left(\frac{C_V}{N}\right)$ على المحور الرأسي والمقدار $\left(\frac{T}{\theta_D}\right)$ على المحور الأفقي لحصلنا على منحنى عام ينطبق على جميع المواد الصلبة (انظر الشكل 4.3).



الشكل (4.3): المنحنى العام للحرارة النوعية، ويظهر فيه التطابق بين دالة ديباي ونقاط القياس لعدة مواد.

ويظهر من هذا الشكل أن النتائج التجريبية تتفق بشكل جيد مع نظرية ديباي. ولو كانت جميع فروض نظرية ديباي صحيحة تمامًا لكانت درجة حرارة ديباي θ_D ثابتة المقدار للمادة الواحدة، ولكنها تختلف قليلاً مع تغير درجة الحرارة وبمقدار يتراوح ما بين (10–20%) عن قيمتها عند الدرجات المنخفضة جدًا. ويعزى تغير θ_D مع درجة الحرارة (أي $\theta_D(T)$) إلى أن كثافة طيف الاهتزازات الذي اعتمده ديباي $D(\omega)\ \alpha\ \omega^2$ يختلف عن الطيف الحقيقي بشكل كبير. ولو أردنا أن نأخذ طيف الاهتزازات وكثافتها بدون تقريب ديباي لأصبحت الحسابات صعبة جدًا، ولذا يكتفى عادة باعتماد نموذج ديباي وجعل θ_D تتغير مع درجة الحرارة حتى تتطابق الحسابات مع النتائج التجريبية.

وتتراوح قيمة درجة حرارة ديباي θ_D لكثير من العناصر والمركبات من 150– 350 K، وهي تقاس تجريبيًا من خلال قياس الحرارة النوعية C_V عند الدرجات

المنخفضة وتطبيق العلاقة (4.24)، وتتغير قيمة θ_D مع ارتفاع درجة الحرارة بما لا يزيد عن (15–20%) كما ذكرنا. وتصل قيمتها (قيمة θ_D) إلى 1440 K لعنصر البريليوم وإلى 2230 K لعنصر الماس (Diamond) حيث أنها تعتمد على سرعة الصوت في المادة والتي تعتمد بدورها على معامل المرونة (elastic modulus). لذا تكون قيمة θ_D كبيرة للمواد التي تتصف بعامل مرونة كبير فتكون أكثر صلابة (قساوة).

ويمكن تلخيص الصورة الفيزيائية لكيفية تغير الطاقة الداخلية للانماط الاهتزازية، والسعة الحرارية للجسم الصلب على النحو التالي:

- ضمن مدى درجات الحرارة المنخفضة ($T < \theta_D$) فإن الزيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة متوسط طاقة النمط الاهتزازي (حيث أن $\bar{\epsilon} \sim T$)، كما تؤدي أيضًا إلى إثارة أنماط اهتزازية جديدة (حيث يزداد عدد الأنماط الجديدة بشكل يتناسب مع T^3)، وتساهم هذه الأنماط الجديدة في زيادة الطاقة الداخلية، ونتيجة هاتين العمليتين فإن الطاقة الداخلية تزداد على النحو $E(lattice) \sim T^4$ ، وبالتالي فإن $C_V \sim T^3$.
- أما ضمن مدى درجات الحرارة العالية $\left(T > \theta_D\right)$ ، فإن الزيادة في درجة الحرارة لا تؤدي إلى إثارة أنماط اهتزازية جديدة (إذ تكون جميعها قد أثيرت عندما $T \approx \theta_D$)، ولكن زيادة T تؤدي إلى زيادة متوسط طاقة النمط الواحد. ونتيجة لذلك فإن $E(lattice) \sim T$ وتكون C_V ثابتة لا تعتمد على درجة الحرارة.

3–4 الآثار غير الهارمونية (*Anharmonic Effects*)

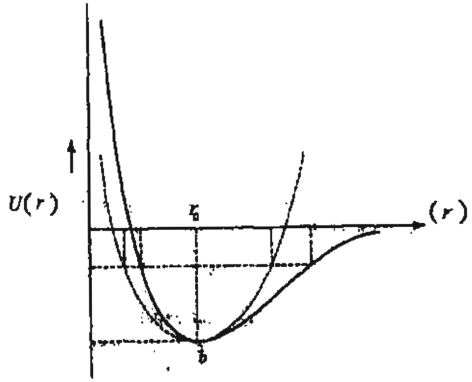
لقد اعتمدنا في معالجتنا للاهتزازات البلورية على التقريب الهارموني الذي يفترض بأن القوى التي تؤثر على الذرات المتجاورة تخضع لقانون هوك (F=−Cx) وأن

طاقة الوضع الاهتزازية U(x) للذرات المهتزة هي طاقة الجسم الذي يتحرك حركة توافقية بسيطة (أي هارمونية)، أي أن

$$U(x)=\frac{1}{2}Cx^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.25)$$

حيث يمثل المتغير x مقدار الإزاحة عن موضع السكون. وهذا هو الوضع المثالي الذي لا يحصل إلا عندما تكون x صغيرة جداً. وحقيقة الأمر أن الذرات في البلورة تكون ساكنة في مواضعها عندما $T \approx 0K$ وتكون المسافة بين أي ذرتين مساوية للمقدار a_0 (Lattice Constant). ومع التسخين تبدأ الذرات بالحركة حول موضع السكون مبتعدة ومقتربة على يمين ويسار نقطة السكون. ولو كانت طاقة الوضع هارمونية (معادلة 4.25) لكان مقدار إزاحتها إلى اليمين يساوي مقدار إزاحتها إلى اليسار وكان $\bar{x} = 0$ بحيث لا تتغير المسافة بين الذرات. ولكن طاقة الوضع الاهتزازية في البلورات الحقيقية تكون على النحو المبين في الشكل (4.4).

فالمنحنى حول الخط الرأسي المار في النقطة الدنيا (b) ليس متماثلاً على جانبي هذا الخط.



شكل (4.4): تغير طاقة الوضع مع تغير المسافة بين الذرات نتيجة التسخين. إذ تكون هذه المسافة تساوي r_0 عند درجة الصفر المطلق.

ويتفق عدم التماثل هذا مع الحقيقة التجريبية بأن البلورة تقاوم الانضغاط إلى حجم أصغر من حجم الاتزان أكثر مما تقاوم التمدد إلى حجم أكبر. مما يعني أن اهتزاز الذرات في الجسم الصلب ليس اهتزازًا هارمونيًا. ومن الواضح أن هذه النتيجة تعني أيضًا ابتعاد القوى بين الذرات عن قانون هوك، وأن هناك ضرورة لإضافة حدود أخرى على طاقة الوضع حتى تنسجم مع الشكل أعلاه، أي أن:

$$U(x)=U(0)+\frac{1}{2}Cx^2-\frac{1}{3}gx^3 \quad \text{..................} \quad (4.26)$$

حيث أن:

$$x=(r-r_0)$$

أي أن القوة تساوي:

$$F=\frac{-\partial U}{\partial x}=-Cx+gx^2$$

ولما كان اهتزاز الذرات حرًا، فإن متوسط القوة

$$<F>=-C<x>+g<x^2>=0$$

أي أن:

$$<x>=\frac{g<x^2>}{C} \quad \text{..................} \quad (4.27)$$

وحيث أن متوسط طاقة الوضع الهارمونية تساوي

$$<U(x)>=\frac{1}{2}C<x^2>$$

فإن متوسط الإزاحة في المعادلة (4.27) يساوي:

$$<x>=\frac{2g<U(x)>}{C^2}$$

بالإضافة إلى طاقة الوضع فإن للذرة المهتزة طاقة حركة أيضًا $\left(\frac{1}{2}M\dot{x}^2\right)$ ومتوسط طاقة الحركة يساوي متوسط طاقة الوضع فيكون متوسط الطاقة الكلية $<E> = 2 <U(x)>$

وبالتالي فإن:

$$<x> = \frac{g<E>}{C^2} \quad ....\ (4.28)$$

ومن هذه النتيجة نرى بأن تغيرًا سوف يحصل على المسافة بين الذرات (interatomic spacing) مما يؤدي إلى تمدد طولي للبلورة، وتمدد في الحجم أيضًا لأن التمدد الطولي يحصل في الأبعاد الثلاثة.

ولو عوضنا في المعادلة السابقة عن $<E>$ بالقيمة الكلاسيكية لمتوسط الطاقة (وهي تساوي $k_B T$ للجسم المهتز في بعد واحد) لحصلنا على

$$<x> = \frac{g\,k_B T}{C^2}$$

وحيث أن معامل التمدد الطولي α يُعرّف ويعطى بالعلاقة

$$\alpha = \frac{1}{a_0}\frac{d}{dT}<x> = \frac{g k_B}{a_0 C^2} \quad ....\ (4.29)$$

فإننا نرى بوضوح أن التمدد وزيادة الحجم في الأجسام الصلبة نتيجة التسخين (thermal expansion) مرتبط بشكل مباشر مع وجود القوى غير الهارمونية بين الذرات، إذا لو كانت هذه القوى هارمونية فقط لما حصل أي تمدد للأجسام الصلبة حين تسخينها.

ومن الظواهر الأخرى التي ترتبط بوجود الحد (gx^3) غير الهارموني في طاقة الوضع الظاهرة البيزوكهربائية (Piezoelectricity) التي تتولد في بعض البلورات،

وهي ظاهرة نشوء مجال كهربائي في البلورة نتيجة التغير في أبعادها بسبب الإجهاد الميكانيكي. وتستخدم هذه الظاهرة في تحويل الأمواج الصوتية إلى إشارات كهربائية وبالعكس أيضًا.

ولو عدنا إلى المعادلة وعوضنا عن $<E>$ قيمتها من ميكانيكا الكم لحصلنا على:

$$<x>=\frac{g}{C^2}\,\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}$$

وعند درجات الحرارة العالية تؤول هذه النتيجة إلى القيمة الكلاسيكية السابقة. أما عند الدرجات المنخفضة فإن

$$<x>=\frac{g}{C^2}\hbar\omega\; e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}$$

أي أن معامل التمدد:

$$\alpha=\frac{gk_B}{a_0C^2}\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}$$

وتبين هذه العلاقة بأن $\alpha\rightarrow 0$ عندما تقترب درجة الحرارة من الصفر $(T\rightarrow 0)$ انسجامًا مع القانون الثالث للثرموديناميكا الحرارية. ومما يؤيد ذلك أن معامل التمدد α يتناسب مع الحرارة النوعية C_V ، فإذا عوضنا في المعادلة (4.28)

$$\begin{aligned}\alpha&=\frac{1}{a_0}\frac{d}{dT}<x>=\frac{1}{a_0}\frac{d}{dT}\frac{g}{C^2}<E>\\&=\frac{g}{a_0C^2}\frac{d}{dT}<E>=\frac{g}{a_0C^2}C_V\end{aligned}\qquad\text{.................... (4.30)}$$

ومن المعروف أن $C_V\rightarrow 0$ عندما $T\rightarrow 0$.

4-3-1 معامل جرونسيون ومعادلة الحالة للجسم الصلب

لقد لاحظ جرونسيون أن النسبة بين معامل التمدد والحرارة النوعية تساوي مقدارًا ثابتاً لجميع المواد الصلبة. وقد حاول أن يوضح هذه النتيجة من خلال إيجاد معادلة الحالة للأجسام الصلبة مستخدمًا العلاقات الثرموديناميكية للطاقة الحرة والضغط، مع ملاحظة بأن التغير في الحجم يؤدي إلى تغير في تردد الأنماط الاهتزازية (ω_i) من خلال وجود الحد غير الهارموني في طاقة الوضع.

ونبدأ بالطاقة الداخلية التي تتألف من مساهمات عدة أهمها طاقة الربط بين الذرات (E_0) عندما تكون درجة الحرارة منخفضة جدًا $(T \approx 0)$ ثم الطاقة الاهتزازية للأنماط الاهتزازية المختلفة $E(T)$، أي

$$E = E_0 + E(T)$$

وعليه فإن الطاقة الحرة (F) تساوي

$$F = E - TS = F_0 + F(T)$$

حيث: $F_0 = E_0$

ونحصل على معادلة الحالة للجسم الصلب من العلاقة الثرموديناميكية

$$P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$
$$= -\left.\frac{\partial E_0}{\partial V}\right)_T - \left.\frac{\partial F(T)}{\partial V}\right)_T$$

أو:

$$P + \left.\frac{\partial E_0}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial F(T)}{\partial V} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.31)$$

ويمثل الطرف الأيمن من هذه المعادلة مساهمة جميع الأنماط الاهتزازية في الطاقة الحرة. ومن المعروف أن الطاقة الحرة للنمط الواحد f يساوي

$$f = -k_B T \ln Z$$

حيث Z هي الدالة الجامعة (Partition Function)، وهي تساوي للنمط الواحد

$$Z = \sum_n e^{-\varepsilon_n / k_B T}$$

$$= \frac{e^{-\frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}$$

$$\therefore f = \left[\frac{1}{2}\hbar\omega_i + k_B T \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}}\right)\right]$$

حيث ω_i هي تردد النمط الاهتزازي "i".

وعليه فإن المعادلة (4.31) تصبح:

$$\left. P + \frac{\partial E_0}{\partial V}\right)_T = -\sum_{\text{modes}} \frac{\partial f}{\partial V}$$

$$= -\sum_{\text{modes}} \hbar \frac{\partial \omega_i}{\partial V}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}\right)$$

$$= -\sum_{\text{modes}} \frac{1}{\omega_i}\frac{\partial \omega_i}{\partial V}\left(\frac{1}{2}\hbar\omega_i + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1}\right)$$

$$= -\sum_{\text{modes}} \frac{V}{\omega_i}\frac{\partial \omega_i}{\partial V}\frac{< E_i >}{V} \quad \text{.....................} (4.32)$$

ونرى من هذه المعادلة بأن اعتماد تردد الأنماط الاهتزازية على الحجم ظاهر بشكل صريح من المشتق $\frac{\partial \omega_i}{\partial V}$ وحتى نحصل على نتيجة بسيطة نفترض بأن ترددات الأنماط الاهتزازية المختلفة لها نفس الاعتماد على الحجم، وإن هذا الاعتماد يمكن صياغته على النحو

$$\omega = \frac{A}{V^{\gamma}} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (4.33)$$

حيث A ثابت وكذلك المقدار γ ، وبالتالي

$$\ln \omega = \ln A - \gamma \ln V$$

$$\frac{d\omega}{\omega} = -\gamma \frac{dV}{V} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (4.34)$$

وبالتعويض في معادلة الحالة (4.32) نحصل على

$$P + \left.\frac{\partial E_{\circ}}{\partial V}\right)_T = \frac{\gamma \langle E \rangle}{V} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (4.35)$$

وتشبه هذه المعادلة معادلة الغاز الحقيقي عندالدرجات العالية (حيث $\langle E \rangle = 3Nk_B T$) باعتبار أن المقدار ($\frac{\partial E_{\circ}}{\partial V}$) يمثل ضغطًا داخليًا ذوقيمة صغيرة نسبيًا. وعند الدرجات المنخفضة ($T \to 0$) فإن $\langle E \rangle \to 0$ كما أن الضغط $P \to 0$ ، ويصبح المقدار $\left.\frac{\partial E_{\circ}}{\partial V}\right)_T = 0$ وهو يمثل وضع الاتزان الثرموديناميكي للجسم الصلب قبل التسخين. وبالرجوع إلى معادلة الحالة (4.35) وإجراء التفاضل بالنسبة لدرجة الحرارة، والانتباه إلى أن $E_{\circ}$ لا تعتمد على درجة الحرارة

$$\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\gamma}{V} C_V$$

ويصبح معامل التمدد الطولي α يساوي:

$$\alpha = \frac{1}{3}\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$= -\frac{1}{3V}\,\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Big/ \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

(تذكر أن:

$$\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left.\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$$

أي أن:

$$\alpha = \frac{1}{3V}\frac{\gamma C_V}{B} \quad \text{.................... (4.36)}$$

حيث B هي معامل المرونة الحجمي (Bulk Modulus)، أي أن معامل التمدد α يتناسب مع الحرارة النوعية تحت حجم ثابت C_V. ويعتبر الثابت γ مقياسًا لقوة الاثار غير الهارمونية، وتتراوح قيمة هذا الثابت ما بين $\gamma = 1.5 - 2.5$ حسب طبيعة الجسم الصلب. وهو ثابت ليس له وحدات.

ونتيجة للأثر غير الهارموني المتمثل في اعتماد الترددات ω_i على الحجم V، نجد أن الحرارة النوعية على حجم ثابت C_V تختلف عن الحرارة النوعية للجسم الصلب على ضغط ثابت C_P. وبالرجوع إلى قوانين الثيرموديناميكا الحرارية فإن الفرق بينهما يمكن كتابته على النحو:

$$C_P - C_V = -T\left(\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right) \quad \text{.................... (4.37)}$$

ومن العلاقة السابقة (4.36) فإن:

$$\gamma C_V = 3\alpha VB = \left.\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P . V\left(-V\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right)$$
$$= -V\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

وبناء على ذلك نعوض في المعادلة (4.37) فنحصل على:

$$C_P - C_V = T\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[-\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]$$
$$= T(3\alpha)\left[-V\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]$$
$$= T(3\alpha)\,\gamma C_V$$

وعليه فإن:

$$C_P = C_V(1 + 3\alpha T\gamma) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.38)$$

4–4 التوصيل الحراري

تنتقل الطاقة الحرارية من المنطقة الساخنة إلى المنطقة الباردة داخل الجسم الصلب عندما يوجد تدرج في قيمة درجة الحرارة (Temperature gradient). وفي المواد الصلبة العازلة كهربائيًا، تعُزى المساهمة الكبرى للتوصيل الحراري إلى سريان الفونونات، أي أن الغاز الفونوني داخل الجسم الصلب هو الذي يلعب الدور الأهم والأكبر في نقل الطاقة الحرارية.

وإذا كانت البلورات نقية واعتمدنا التقريب الهارموني لقوى التفاعل بين الذرات (أي تخضع لقانون هوك) فإن الفونونات تكون مستقلة ولا تفاعل بينها، ويمكن لأثنين منها أو أكثر أن تتداخل فيما بينها دون أن يؤثر أحدها على الآخر. إذ

لو كانت الموجة $u_1 = e^{i(k_1.r-\omega_1 t)}$ تمثل الفونون الأول، والموجة $u_2 = e^{i(k_2.r-\omega_2 t)}$ تمثل الثاني فإن الحل العام لمعادلة الحركة هو:

$$u = A_1 u_1 + A_2 u_2$$

دون حدود أخرى تمثل التقاطع بينهما. وعليه فإن الفونونات تمر عن بعضها البعض دون أن يؤثر أحدها على الآخر. أي أن التوصيل الحراري يكون تامًا ولا يعيقه أي تصادم أو أي مانع، ويكون معامل التوصيل الحراري كبيرًا جدًا (infinite).

ولكن حقيقة الاهتزازات في البلورات الحقيقية أنها غير هارمونية، وأن طاقة الوضع بين الذرات تشتمل على حدود أخرى اضافية غير $\frac{1}{2}Cx^2$ كما اوضحنا ذلك في البنود السابقة. ويؤدي هذا العامل غير الهارموني إلى إلغاء استقلالية هذه الأنماط الاهتزازية عن بعضها البعض، ويتسبب في وجود تفاعل بين الفونونات ينتج عنه تبادل للطاقة والزخم بينها، وتغيير في اتجاه انتشار بعض منها. ويمكن معالجة هذا التفاعل الذي ينشأ عن وجود الحد (gx^3) في طاقة الوضع باستخدام نظرية الزعزعة في ميكانيكا الكم (perturbation). ومن نتائج هذه المعالجة حصول تعديل على طور الموجة التي تمثل الفونون الأول عند اصطدامه مع الفونون الثاني بحيث يصبح الحل العام:

$$u = e^{i[k_1.r-\omega_1 t]+i\delta\sin(k_2.r-\omega_2 t)} \quad\quad \text{.................... (4.39)}$$

حيث يمثل المقدار δ قوة التفاعل بين الفونونات، وهو مقدار صغير ($\delta << 1$). ويمكن نشر المقدار الثاني (لأن δ صغيرة) فنحصل على:

$$u = e^{i[k_1.r-\omega_1 t]}\left[1 + i\delta\sin(k_2.r-\omega_2 t) - \frac{\delta^2}{2}\sin^2(k_2.r-\omega_2 t) + ...\right]$$

$$= e^{i[k_1.r-\omega_1 t]} + \frac{\delta}{2}e^{i[(k_1+k_2).r-(\omega_1+\omega_2)t]} - \frac{\delta}{2}e^{i[(k_1-k_2)-(\omega_1-\omega_2)t]} \quad\quad \text{........(4.40)}$$

$$+ \text{ terms of higher powers in } \delta$$

ونرى من هذه العلاقة أن الحد الأول هو الموجة الأصلية للفونون الأول. أما الحد الثاني فيمثل موجة نتجت عن امتصاص الفونون الأول لفونون ثاني (k_2, ω_2) ليتولد فونون ثالث

$$\begin{aligned} \vec{k}_3 &= \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \\ \omega_3 &= \omega_1 + \omega_2 \end{aligned} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.41)$$

أما الحد الثالث فيمثل موجة نتجت عن اطلاق الفونون الأول لفونون آخر ليتولد فونون ثالث

$$\begin{aligned} \vec{k}_3 &= \vec{k}_1 - \vec{k}_2 \\ \omega_3 &= \omega_1 - \omega_2 \end{aligned} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.42)$$

ولو ضربنا هذه المعادلات بثابت بلانك $\hbar$ لرأينا بأنها ليست إلا بيانًا لقانوني حفظ الطاقة، وحفظ الزخم.

أي أن الحد غير الهارموني التكعيبي (gx^3) هو زعزعة (Perturbation) على الهاملتوينون الأصلي وتؤدي إلى حصول عمليات انتقالية (transition) بين مستويات الطاقة للفونونات تشارك فيها ثلاثة فونونات فقط، وبحيث يحفظ الزخم وتحفظ الطاقة:

فونون واحد من أحد الفروع الصوتية يتلاشى مولدًا أثنين من الفونونات من نفس الفرع أو من فروع أخرى

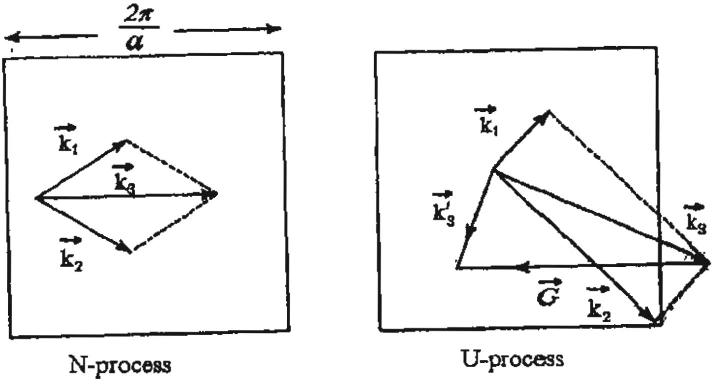
$$\vec{k} \rightarrow k' + k''$$

أو فونونان يتحدان معًا لتوليد فونون ثالث

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 \rightarrow \vec{k}_3$$

وحتى نبين أثر هذه العمليات الفونونية على معامل التوصيل الحراري للبلورات العازلة نعود إلى العلاقة (4.41) ونسأل عن مدى أهمية قيمة المتجهات الموجية k_1, k_2

على هذه العمليات. فإذا كانت قيمة كل من k_1, k_2 تقع ضمن منطقة برلوان الأولى، وتمت عملية التفاعل وكان المتجه الموجي للفونون الثالث k_3 يقع أيضًا ضمن منطقة برلوان الأولى (انظر الشكل (4.5) لشبكية مربعة ضلعها a)، سميت هذه العملية بالعملية العادية (Normal Procces) ويرمز لها بالرمز N. وفي هذا النوع من العمليات، تحفظ الطاقة، كما يحفظ الزخم $\hbar k$ أي أن الزخم الكلي للغاز الفونوني لا يتغير بسبب هذه العمليات. ولذا فإن هذه العمليات (N) لا تؤدي إلى تغيير في اتجاه جريان الطاقة الحرارية ولا في سرعة الانتقال. فالزخم الكلي للغاز الفونوني $K = \sum_k n(k)\hbar k$ لا تتغير قيمته نتيجة هذه التصادمات بين الفونونات لأن هذا التغير يساوي $\vec{k}_3 - \vec{k}_1 - \vec{k}_2 = 0$ لكل تصادم (لاحظ أن n(k) هو عدد الفونونات التي لها زخم يساوي k).



شكل (4.5): عمليات التفاعل بين الفونونات (العادية منها والإرتدادية)

فلو تحركت مجموعة من الفونونات الساخنة (بتوزيع معين (n(k)) داخل قضيب من طرف إلى آخر وبحيث كان الزخم الكلي لها يساوي $K \neq 0$ ، فإن قيمة K لا تتغير نتيجة العمليات العادية (N) التي تحصل بين فونونات في هذه المجموعة. أي لا توجد أي مقاومة لجريان الطاقة الحرارية بسبب هذه العمليات، ويبقى معامل

التوصيل الحراري كبيرًا جدًا (infinite). ولكن معامل التوصيل الحراري للبلورات ذو قيمة محدودة وتعتمد قيمته على درجة الحرارة كما أثبتت التجارب العديدة التي أجريت لقياسه لكثير من البلورات.

4-4-1 العمليات الارتدادية (*Umklapp Processes*)

وهي عمليات تفاعل بين الفونونات (كما هو الحال في العمليات (N)) ولكنها تختلف عن العمليات (N) في أن قيمة المتجه الموجي لكل من الفونون الأول k_1 والفونون الثاني k_2 تكون أكبر نسبيًا مما هي في العمليات N، وبحيث يكون المتجه الموجي للفونون الثالث k_3 واقعًا خارج منطقة برلوان الأولى، أي أن $k_3 = k_1 + k_2$ يقع خارج منطقة برلوان الأولى (انظر الشكل السابق (4.5) لشبكية مربعة ضلعها a).

وكما مر معنا سابقًا فإن أي متجه موجي k يقع خارج منطقة برلوان الأولى يمكن إرجاعه إلى داخل هذه المنطقة بإضافة أحد متجهات البلورة المقلوبة له بحيث نحصل على:

$$\vec{k}_3 + \vec{G} = \vec{k}'_3$$

وذلك لأن المتجه k'_3 يكافئ المتجه $k_3 + G$ في وصف الفونون الثالث، أي أن عملية حفظ الزخم تصبح

$$k_1 + k_2 = k_3 + G \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.43)$$

حيث G أحد متجهات البلورة المقلوبة.

إن هذا النوع من العمليات يحصل دائمًا بين الجسيمات المتفاعلة (فونونات، فوتونات، الكترونات ...) في الشبائك البلورية المنتظمة دوريًا، عندما لا يكون التغير الكلي في الزخم مساويًا للصفر، بل يكون مساويًا لـ G.

ويسمى هذا النوع من العمليات التي يكون فيها $G \neq 0$ (في المعادلة 4.43) بالعمليات الارتدادية (Umklapp) ويرمز لها بالرمز (U)، وهي كلمة ألمانية تعني تغيير الاتجاه (flip). وتخضع هذه العمليات (U) لقانون حفظ الطاقة ($\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$)، ولكن الزخم البلوري للفونونات هو الذي لا يحفظ إذ أن $k_3 - k_1 - k_2 \neq 0$، ويختفي هذا الفرق في الزخم داخل البلورة (أي يتم امتصاصه فيها). ولهذه العمليات (U) القدرة على عكس اتجاه جريان الطاقة (حيث يكون اتجاه k_3' معاكسًا لاتجاه k_1, k_2). ونتيجة لذلك تساهم هذه العمليات في مقاومة جريان الطاقة مما يجعل معامل التوصيل الحراري محدود القيمة.

ومن العمليات الأخرى التي تساهم في مقاومة جريان الطاقة الحرارية تصادم الفونونات مع الشوائب والنقائص الموجودة داخل البلورة ومع سطح البلورة أيضًا، ولكن هذه العمليات ليست موضوع اهتمامنا هنا.

أما العمليات (U) فهي عمليات ذاتية (intrinsic) موجودة دائمًا بغض النظر عن درجة نقاء البلورة (خلوها من الشوائب والنقائص) وعن جودة سطوح البلورة وامتدادها. أي أن العمليات (U) هي المسؤولة بشكل رئيسي عن تحديد قيمة معامل التوصيل الحراري.

وحتى نتمكن من حساب معامل التوصيل الحراري للبلورات بسبب العمليات (U) نستعين بالنتيجة التي نحصل عليها من النظرية الحركية للغازات عند انتقال الحرارة بواسطة غاز مثالي، على اعتبار أن الغاز الفونوني داخل البلورة يشبه في نقله للطاقة الحرارية جزيئات الغاز المثالي. ويعرّف معامل التوصيل الحراري عند انتقال الطاقة في الاتجاه x مثلاً كما يلي

$$\text{flux} = \frac{1}{3}\bar{v}l\frac{dE}{dx}$$

حيث يمثل الفيض (flux) مقدار الطاقة المنتقلة في وحدة المساحة وفي وحدة الزمن، أما $\bar{\upsilon}$ فهي متوسط سرعة الجزيئات، والمقدار l هو متوسط المسار الحر للجزيء. أي أن

$$\begin{aligned}\Phi(\text{flux}) &= \frac{1}{3}\bar{\upsilon} l \frac{dE}{dT}\frac{dT}{dx} \\ &= \frac{1}{3}\bar{\upsilon} l C_V \frac{dT}{dx} \\ &= K\frac{dT}{dx} \qquad ....(4.44)\end{aligned}$$

وعليه فإن معامل التوصيل الحراري K يساوي

$$K = \frac{1}{3}\bar{\upsilon} l C_V \quad .... (4.45)$$

ويمكن تطبيق هذه النتيجة على الغاز الفونوني، لأن اشتقاقها لم يتطلب اشتراط حفظ عدد الجسيمات. كما أن سرعة الفونونات $\bar{\upsilon}$ ثابتة تقريبًا خاصة للفونونات من الفرع الصوتي وعندما تكون قيم $\bar{k}$ صغيرة. وبذلك نرى بأن K تعتمد على كل من الحرارة النوعية C_V ومتوسط المسار الحر l للفونونات وعلى كيفية تغير كل منهما مع درجة الحرارة.

ولا بد أن نذكر هنا بأن هناك اختلافًا بسيطًا بين عملية انتقال الطاقة الحرارية في الغاز الفونوني وعملية انتقالها في الغاز الحقيقي. ففي الغاز الفونوني تنتقل الطاقة الحرارية نتيجة انسياب الفونونات من الطرف الساخن إلى الطرف البارد حيث يكون عددها n(k) وكثافة الطاقة E عند الطرف الساخن أكبر منه عند الطرف البارد. أما في الغاز الحقيقي فلا يوجد جريان للجزيئات، بل تنتقل الطاقة الحركية من جزيء إلى آخر من خلال تصادمات بينها حيث تكون طاقة الحركة للجزيئات عند الطرف الساخن أكبر منها للجزيئات عند الطرف البارد.

ذكرنا أن معامل التوصيل الحراري K يعتمد على درجة الحرارة من خلال اعتماد كل من C_V ، l على درجة الحرارة. وقد سبق أن عالجنا كيفية اعتماد الحرارة النوعية $C_V(T)$ للغاز الفونوني على درجة الحرارة. وعلينا أن نبحث الآن في كيفية اعتماد متوسط المسار الحر للفونونات على درجة الحرارة، وتعتمد المعالجة على مدى درجات الحرارة الذي نتناوله:

أ- مدى درجات الحرارة العالية ($T >> \theta_D$)

وضمن هذا المدى يتناسب عدد الفونونات في البلورة طرديًا مع درجة الحرارة (T):

$$n(k)=\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\approx\frac{k_BT}{\hbar\omega}$$

ولما كان احتمال تصادم أيّ فونون مع غيره يزداد مع زيادة عدد الفونونات الموجودة داخل البلورة، فإنا نتوقع أن ينخفض متوسط الفترة الزمنية بين تصادم والذي يليه، وبالتالي فإن متوسط المسار الحر للفونون ينخفض أيضًا (أي أن $l\sim T^{-1}$). وحيث أن C_V للغاز الفونوني ثابتة ولا تعتمد على درجة الحرارة عند درجات الحرارة العالية، فإن اعتماد معامل التوصيل الحراري ضمن مدى الدرجات العالية يتبع كيفية اعتماد متوسط المسار الحر على T، أي أن

$$K\sim\frac{1}{T}\qquad (T>>\theta_D)$$

أو:

$$K\sim\frac{1}{T^{a}}\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (4.46)$$

حيث تتراوح قيمة α ما بين $\alpha\approx(1-2)$ ، وذلك بسبب عمليات تصادم أخرى مع الشوائب والنقائص والسطوح البلورية.

وكما ذكرنا سابقًا فإن وجود العمليات (U) ضروري لتحديد قيمة K، وهي عمليات تتطلب وجود فونونات ذات طاقة كافية ($\approx k_B\theta_D$) ولها متجهات موجية k_1, k_2 كبيرة نسبيًا ($k \geq \frac{G}{2}$) لتوليد فونون ثالث $k_3 > \frac{G}{2}$. وتتوفر هذه الفونونات بأعداد كافية في البلورة عندما $T >> \theta_D$.

ب- مدى درجات الحرارة المتوسطة والمنخفضة ($T < \theta_D$)

ذكرنا أن عدد الفونونات الموجودة داخل البلورة يعتمد على درجة الحرارة، كما أن طاقة هذه الفونونات تكون قريبة أو أقل من k_BT. وعند درجات الحرارة التي تقل عن درجة حرارة ديباي ($T < \theta_D$) تكون طاقة معظم الفونونات الموجودة أقل من طاقة ديباي $(\hbar\omega << k_B\theta_D)$ ، كما أن المتجه الموجي لهذه الفونونات يكون صغيرًا $(k << k_D)$ ، وبالتالي فإن الغالبية العظمى من عمليات التفاعل بين الفونونات تكون من النوع (N) التي لا تتسبب في إعاقة جريان التيار الحراري في البلورة مما يجعل معامل التوصيل الحراري كبيرًا جدًا. ولكن المشاهد تجريبيًا أن معامل التوصيل الحراري محدود القيمة ضمن هذا المدى من درجات الحرارة، مما يؤكد وجود عدد ضئيل من الفونونات القادرة على التفاعل مع غيرها في عمليات من النوع (U) التي تعيق التيار الحراري. ويكون لهذا العدد الضئيل من الفونونات طاقة ليست صغيرة بالمقارنة مع $(k_B\theta_D)$ ، ولها متجه موجي ليس صغيرًا بالمقارنة مع k_D (أي أن $k \sim \frac{k_D}{2}$ تقريبًا).

وضمن هذا المدى من درجات الحرارة ($T < \theta_D$)، يكون متوسط عدد هذه الفونونات مساويًا:

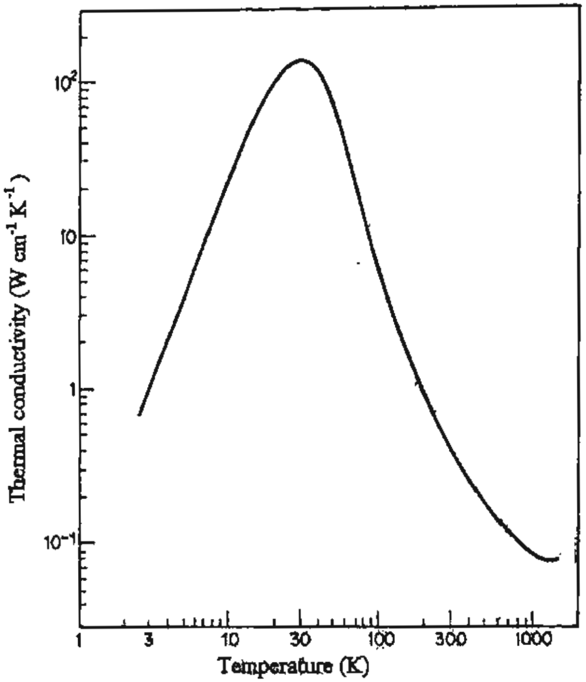
$$n(k) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1} \approx \frac{1}{e^{\theta_D/2T} - 1} \approx e^{-\theta_D/2T}$$

حيث اعتبرنا أن:

$$\hbar\omega \approx \frac{k_B\theta_D}{2}$$

أي أن عددها يتضاءل أسيًا مع انخفاض درجة الحرارة مما يجعل احتمالية التصادم قليلة ويزيد في قيمة متوسط المسار الحر، ويؤدي ذلك إلى تجميد العمليات (U) وإلى زيادة كبيرة في معامل التوصيل الحراري. وعندما يحصل ذلك فإن متوسط المسار الحر للفونونات يتحدد نتيجة التفاعل مع الشوائب في البلورة ومع سطوحها، وليس نتيجة التفاعل الذاتي بين الفونونات الذي سببته الآثار غير الهارمونية. وعند هذه الدرجات المنخفضة يصبح اعتماد K على درجة الحرارة مشابهًا لاعتماد C_V عليها (انظر معادله 4.45)، وهو انخفاض يتناسب طرديًا مع T^3 عند درجات الحرارة المنخفضة ($T << \theta_D$).

وإذا استعرضنا المدى الواسع لدرجات الحرارة $T << \theta_D \rightarrow T >> \theta_D$ لرأينا أن معامل التوصيل الحراري K تزداد قيمته في البداية مع زيادة درجة الحرارة كما تزداد قيمة C_V (أي $K \sim T^3$)، وتستمر هذه الزيادة إلى أن تصبح درجة الحرارة مناسبة لحصول بعض عمليات تفاعل من النوع (U) بين الفونونات. وعند ذلك يصل معامل التوصيل الحراري إلى قيمته العظمى التي يبدأ بعدها بالإنخفاض السريع نتيجة الزيادة السريعة في عدد العمليات (U) وذلك بسبب الزيادة في عدد الفونونات $\left(e^{-\theta_D/2T}\right)$ المناسبة لحدوث هذه العمليلت (فونونات ذات طاقة $\approx \frac{k_B\theta_D}{2}$ وذات متجه موجي $\approx \frac{k_D}{2}$). ويستمر هذا الإنخفاض في قيمة K إلى أن نصل إلى درجات حرارة أكبر من θ_D $\left(T > \theta_D\right)$. ويعد هذا الإنخفاض الأسي السريع يبدأ الإنخفاض البطيء الذي يعتمد على T^{-1} عند درجات الحرارة العالية $\left(T >> \theta_D\right)$. ويمثل الشكل (4.6) كيفية تغير K مع درجة الحرارة لمادة الصافاير (Al_2O_3) العازلة.



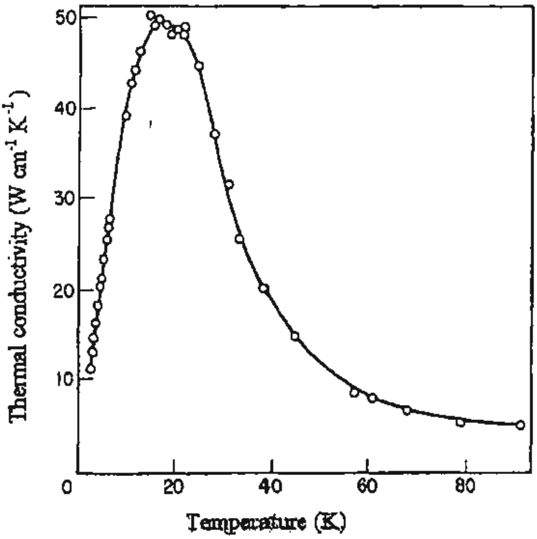
الشكل (4.6): معامل التوصيل الحراري لمادة الصافاير وكيفية اعتماده على درجة الحرارة.

ويجب التأكيد هنا على أن معالجتنا لمعامل التوصيل الحراري K قد اقتصرت على حساب مساهمة الغاز الفونوني داخل الشبيكة البلورية في قيمة K أي حساب K (lattice). وتنطبق هذه المعالجة على المواد العازلة والمواد شبه الموصلة التي لا تشتمل على الإلكترونات الحرة.

ومن المعروف أن الإلكترونات الحرة في الفلزات تساهم بشكل فعال في نقل الطاقة الحرارية داخل المادة خاصة في الفلزات. وعليه فإن معامل التوصيل الحراري للفلزات هو مجموع المساهمتين:

$$K = K(\text{lattice}) + K(\text{electrons})$$

وسوف يتم حساب K(electrons) في الفصل القادم، ونكتفي هنا بذكر أن $K_e >> K(lattice)$ وان $\frac{K_e}{K_{lattice}} \approx 10^2$ ، وأن $K_e \sim T$ عنــد درجـــات الحــرارة المنخفضة، بينما $K_e \rightarrow \text{constant}$ عند درجات الحرارة العالية، كما أن $K_e \sim T^{-2}$ عند درجات الحرارة المتوسطة. ويمثل الشكل (4.7) كيفية تغير K مع درجة الحرارة لفلز النحاس.



الشكل (4.7): معامل التوصيل الحراري لفلز النحاس وكيفية اعتماده على T.

مسائل

1– باستخدام نموذج ديباي، احسب الطاقة الاهتزازية الصفرية لذرة واحدة من مادة الأرغن الصلب، إذا علمت أن $\theta_D = 92K$. قارن مع طاقة الربط للذرة الواحدة لهذه المادة (وهي تساوي 0.09 eV).

2– احسب طاقة الفونون ذات الاحتمال الاعظم في نموذج ديباي لمادة صلبة عندما تكون $T < \theta_D$. ما هو الطول الموجي لهذا الفونون.

3– احسب الحرارة النوعية C_V لبلورة في بعد واحد عند درجات الحرارة العالية وعند الدرجات المنخفضة.

الفصل الخامس

الإلكترونات الحرة في الفلزات

الفصل الخامس

الإلكترونات الحرة في الفلزات

تحتل الفلزات مكانة خاصة في دراسة المواد الصلبة حيث أنها تمتلك مجموعة من الصفات الفيزيائية التي تميزها عن غيرها من المواد، كما أن أكثر من ثلثي العناصر المعروفة هي عناصر فلزية. ومن الصفات التي تميز الفلزات عن غيرها:

1) توصيلها الكبير للتيار الكهربائي، إذ أن قيمة معامل التوصيل الكهربائي σ كبيرة للفلزات وتتراوح ما بين $10^6 \rightarrow 10^8 \ (ohm-cm)^{-1}$ عند درجات الحرارة العادية، وتتناسب عكسيًا مع T فوق درجة معينة.

2) توصيلها الكبير للتيار الحراري، ويصبح معامل التوصيل الحراري K لها ثابتًا عند درجات الحرارة العالية. كما أن النسبة بين معامل التوصيل الحراري ونظيره الكهربائي تساوي ثابتًا عالميًا مضروبًا في درجة الحرارة، أي

$$\frac{K}{\sigma}=\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T = LT$$

ويسمى الثابت L بثابت لورنتز (Lorentz number). وهو يساوي

$$L=\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2$$
$$=2.45\times10^{-8}\ W-ohm-K^{-2}$$

3) ثبات عدد النواقل الكهربائية (الإلكترونات) في وحدة الحجوم، وعدم تغير هذا العدد مع T.

4) امتصاصها العالي للضوء في الطيف المرئي، وانعكاس الضوء انعكاسًا قويًا عن سطوحها مما يعطيها لمعانًا ظاهرًا.

5) المرونة والليونة التي تجعلها سهلة التشكيل على هيئة الواح، صفائح، قضبان.......الخ.

وتُعزى هذه الخصائص الفلزية إلى نوع الرابطة الكيميائية التي تربط بين الذرات داخل البلورة، وهذا النوع هو الرابطة الفلزية. وهي تنشأ عن مشاركة جميع الكترونات التكافؤ (valence electrons) في ربط الأيونات الفلزية مع بعضها البعض. ويحصل ذلك نتيجة انفلات الكترونات التكافؤ عن ذراتها، وتكون الذرات موجودة على هيئة أيونات، وتتحرك الكترونات التكافؤ المنفلتة بحرية تامة داخل البلورة غير مقيدة مع أيون معين وغير محدودة بمكان معين، بل هي تتبع جميع الأيونات الموجودة في آن واحد. ومن هذه الصورة نرى بأن الكترونات التكافؤ الحرة تشكل بمجموعها نظامًا يسمى "بالغاز الإلكتروني" أشبه ما يكون بنظام الغاز المثالي الذي يتألف من عدد كبير جدًا من الجزيئات.

وفي هذا النموذج للغاز الإلكتروني يُهمل أي نوع من أنواع التفاعل بين الإلكترونات، أو بين الإلكترونات والأيونات، وبذلك فإن الإلكترونات الحرة لا تتاثر بأي قوى أثناء حركتها داخل الجسم الصلب، تمامًا كما تتحرك جزيئات الغاز المثالي داخل الإناء الذي يحتويها. والإناء الذي يحتوي الغاز الإلكتروني هو حجم الجسم الصلب، وجدران هذا الوعاء هي حدود (سطوح) الجسم الصلب. ومن حساب حجم الذرات لبعض الفلزات، وحجمها بعد تأينها، يتبين بأن حجم الأيون يشكل 15%-10 من الحجم الكلي للذرة. أي أن حجم الغاز الإلكتروني يمثل غالبية حجم البلورة.

ولو أخذنا بهذا النموذج الذي يُشبّه الغاز الإلكتروني بالغاز المثالي وأنه يخضع لإحصاء ماكسويل – بولتزمان الكلاسيكي لكانت طاقة الإلكترونات تساوي $\frac{3}{2}Nk_BT$ ولكانت مساهمة الغاز الإلكتروني في الحرارة النوعية للفلزات تساوي $\frac{3}{2}Nk_B$، وكانت الحرارة النوعية الكلية للفلزات تساوي:

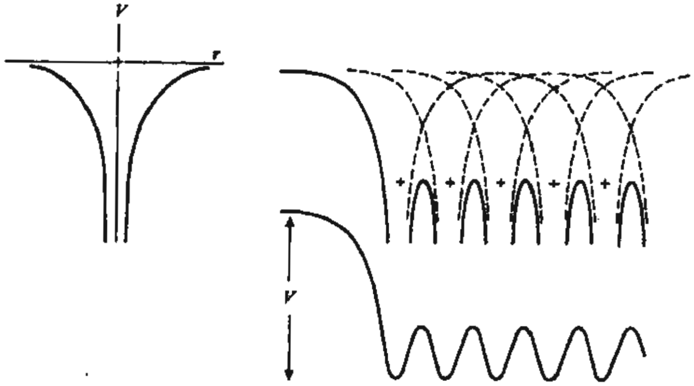
$$C_V = C_V(\text{lattice}) + C_V(\text{electronic}) = 3Nk_B + \frac{3}{2}Nk_B$$

وتتعارض هذه النتيجة مع النتائج التجريبية ، مما يدحض الافتراض بأن الغاز الإلكتروني هو غاز ماكسويل –بولتزمان المثالي والذي يمكن معالجته كلاسيكيًا. وهناك نتائج تجريبية أخرى تتعلق بالخصائص الكهربائية والضوئية للفلزات تتعارض مع هذا النموذج البسيط.

5–1 نموذج سمرفيلد

وأول من اقترح معالجة هذا الغاز الإلكتروني باستخدام ميكانيكا الكم هو العالم الفيزيائي (سمرفيلد) في محاولة لتفسير الظواهر التي تعارضت نتائجها مع النموذج الكلاسيكي البسيط.

ويقوم نموذج (سمرفيلد) على افتراض أنه يوجد حول كل أيون من الأيونات الموجبة جهد كهربائي على هيئة بئر عميقة ، وتتحد هذه الجهود للأيونات المتجاورة مكونة جهدًا عامًا على النحو المبين في الشكل (5.1)



شكل (5.1): — الجهد الكهربائي لخط من الذرات في البلورة في بعد واحد

— الجهد الكهربائي لأيون منفرد

أي أن الإلكترون يتحرك داخل هذا الجهد العام الذي يمثل مجموع الجهود للذرات المنفردة. ويمكن افتراض أن هذا الجهد العام ثابت حتى يسهل التعامل مع هذه المسألة عند معالجتها باستخدام ميكانيكا الكم. ويمثل هذا الجهد العام متوسط محصلة الجهد الناتج عن تفاعل الالكترون مع جميع الايونات ومع جميع الالكترونات الأخرى. أي كأن الالكترون يتحرك وحده في بئر للجهد مربعه (square well) ذات عمق معلوم، وحدود هذه البئر هي حدود العينة الفلزية، ولو أخذنا عينة مكعبة طول ضلعها L فإن حدود بئر الجهد هي $(0 \rightarrow L)$ في كل إتجاه من الإتجاهات الثلاثة x, y, z . أي أننا في هذا النموذج الجديد نكون قد اختصرنا المسألة إلى مسألة جسيم واحد يتحرك في بئر جهد عميقة، ثم نجد مستويات الطاقة للجسيم الواحد من إيجاد حلول معادلة شرودنجر لهذه المسألة، وبعد ذلك نملأ هذه المستويات بالجسيمات جميعًا حسب نوع الإحصاء الذي تخضع له هذه الجسيمات. أي أن فروض نموذج سمرفيلد هي:

- تتحرك الإلكترونات مستقلة عن بعضها ضمن جهد عام ناتج عن التفاعل مع جميع الأيونات.
- وهذا الجهد العام ثابت المقدار بحيث لا تتأثر الإلكترونات باية قوى أثناء حركتها .
- لكل الكترون دالة موجية wave function هي إحدى حلول معادلة شرودنجر.
- تخضع الإلكترونات لدالة فيرمي – ديراك الإحصائية في توزيعها على مستويات الطاقة.

ونعتبر حركة الإلكترون ضمن هذا الجهد بأنها انتشار لأمواج جسيمية (particle waves) هي حلول لمعادلة شرودنجر (مع الشروط الحدية المناسبة):

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V) = o$$

حيث يمثل ψ الدالة الموجية، E طاقة الجسيم، m كتلة الجسيم، V طاقة الوضع. وحيث أن طاقة الوضع V ثابتة المقدار، فإننا نستطيع أن نضع $V=0$ (إلكترونات "حرة")، وعندئذ فإن حلول المعادلة هي

$$\psi = Ce^{ik.\bar{r}}$$

حيث C ثابت، k المتجه الموجي $\left(|k| = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$، r موضع الجسيم.

ومن تعديل الدالة الموجية

$$\int \psi^* \psi \, d^3r = 1$$

نجد أن $C = \left(\frac{1}{V}\right)^{1/2}$، وبذلك تصبح الدالة الموجية على النحو

$$\psi = \frac{1}{V^{1/2}} e^{ik.r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \ (5.1)$$

كما أن طاقة الجسيم تعطى بالعلاقة

$$\in = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right)$$

ومن خلال الشروط الحدية يمكن تحديد القيم الممكنة للطاقة والدوال الموجية المرافقة. وبسبب الإنتظام الدوري للذرات داخل البلورة، فإنا نأخذ بالشروط الحدية الدورية التي تجعل البلوره كأنها مغلقة على نفسها، بحيث يكون

في الإتجاه x $\quad \psi(x,y,z) = \psi(x+L,y,z)$

في الإتجاه y $\quad = \psi(x,y+L,z)$

في الإتجاه z $\quad = \psi(x,y,z+L)$

حيث L هو طول البلورة في أي من الإتجاهات الثلاثة. وبالتعويض في المعادلة (5.1)، نجد أن قيم k الممكنة هي

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad , \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y \quad , \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.2)$$

أي:

$$k^2 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.3)$$

حيث أن n_x, n_y, n_z هي أعداد صحيحة.

ومن ذلك نرى بأن هناك قيمة واحدة للمتجه k ضمن خلية فضاء المتجه الموجي حجمها $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$، أي أن عدد قيم k في وحدة الحجوم ضمن هذا الفضاء تساوي

$$\rho(k) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

وعليه فإن عدد قيم k (عدد الحالات الممكنة للنظام) ضمن حجم مقداره d^3k يساوي

$$N(k) = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} . 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

اي أن عدد قيم k في المدى من $0 \to k$ يساوي

$$N(k) = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^k k^2 dk = \frac{V}{6\pi^2} k^3 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.4)$$

أو أن عدد الحالات في الفترة $\in = 0 \to \in$

$$N(\in)=\frac{V}{6\pi^2}\frac{(2m\in)^{3/2}}{\hbar^3} \quad \text{.................... (5.5)}$$

ولو رمزنا لكثافة هذه الحالات (أي عددها لوحدة الطاقة) بالرمز $D(\in)$ فإن

$$D(\in)d\in=\frac{dN(\in)}{d\in}d\in=\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\in^{1/2}d\in \quad \text{.................... (5.6)}$$

وضمن هذا النموذج فأن قيم الطاقة الممكنة لكل إلكترون من الإلكترونات داخل البلورة هي:

$$\in=\frac{\hbar^2}{mL^2}2\pi^2n^2$$

وبكثافة مقدارها:

$$D(\in)\sim\in^{1/2}$$

ولما كان الزخم المغزلي للإلكترون (spin) يساوي $\frac{1}{2}$ ، فإن كل حالة من الحالات في المعادلة (5.6) يمكن أن تستوعب إثنين من الإلكترونات واحد لكل وضع من الوضعين $spin\uparrow$, $spin\downarrow$. وبهذا يكون عدد الحالات الإلكترونية (أو عدد الإلكترونات، لأن الحالة الواحدة لا يشغلها إلا إلكترون واحد) يساوي ضعف العدد في المعادلة (5.6)، أي

$$D_e(\in)=2D(\in)=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\in^{1/2} \quad \text{.................... (5.7)}$$

إن تطبيق قاعدة باولي (لا تستوعب الحالة الكمية الواحدة إلا إلكترونًا واحدًا) وتطبيق توزيع فيرمي – ديراك الإحصائي على الإلكترونات داخل البلورة يجعلنا قادرين على حساب عدد الإلكترونات التي تمتلك طاقة معينة بين $\in,\in+d\in$. فالتوزيع الإحصائي (فيرمي – ديراك) يعطينا احتمالية أشغال كل مستوى من مستويات الطاقة، وهو يساوي

$$f(\in)=\frac{1}{e^{(\in-\mu)/k_BT}+1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.8)$$

وعليه فإن عدد الإلكترونات ضمن المدى $\in,\in+d\in$ يساوي

$$N(\in)d\in=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{\in^{1/2}\,d\in}{e^{(\in-\mu)/k_BT}+1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.9)$$

حيث يمثل المقدار μ الجهد الكيميائي للغاز. ومن تكامل هذه العلاقة نستطيع ايجاد العدد الكلي للألكترونات الموجودة ضمن المستويات (الحالات) الكمية في المدى من $\in\rightarrow 0$.

5-1-1 خصائص دالة فيرمي – ديراك الاحصائية

تعتمد الدالة $f(\in)$ على الفرق في الطاقة $(\in-\mu)$ مما يجعلها مستقلة عن اختيار نقطة الأصل، كما أنها لا تعتمد على $D(\in)$. أما قيمتها فهي محصورة بين الصفر والواحد ($0\leq f(\in)\leq 1$).

وبشكل خاص فإنها تأخذ القيم التالية عند درجات الحرارة المنخفضة جدًا $(T=0)$

$$f(\in)=1 \qquad \in\leq\mu_0$$
$$=0 \qquad \in>\mu_0$$

أما عند درجات الحرارة $T>0$ فإنها تساوي:

$$f(\in)\approx 0 \qquad \in>>\mu$$
$$\approx 1 \qquad \in<<\mu$$
$$=\frac{1}{2} \qquad \in=\mu$$

حيث μ_0 الجهد الكيميائي عندما $T=0$.

μ الجهد الكيميائي عند درجة T.

ويسمى الجهد الكيميائي μ_0 بطاقة فيرمي ويرمز له بالرمز $\in_F$ ، وسوف نبين بأن طاقة فيرمي لا تتغير كثيرًا مع ارتفاع درجة الحرارة، أي أن

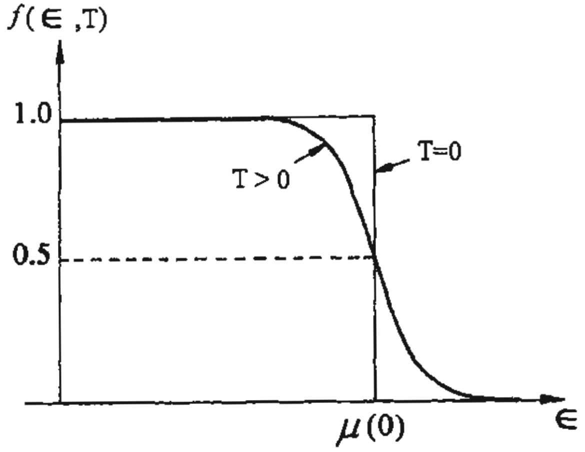
$$\in_F(0) \approx \in_F(T) \qquad T = 300 - 500K$$

ويتبين مما سبق، بأن جميع مستويات الطاقة التي تقع تحت $\in_F$ تكون مملوءة بالإلكترونات حيث أن احتمال أشغالها يساوي "1". أما المستويات التي تقع فوق $\in_F$ فتكون فارغة لأن احتمال أشغالها يساوي الصفر.

ومن الخصائص الأخرى الهامة لهذه الدالة الاحصائية أن

$$f(\in_F + \Delta \in) = 1 - f(\in_F - \Delta \in) \qquad (5.10)$$

أي أن الدالة متماثلة حول الخط $\in = \in_F$. أنظر الشكل (5.2)



شكل (5.2): دالة فيرمي عند T = 0 وعند T > 0

وبناء هذه الخصائص للدالة $f(\in)$ ، يمكن معرفة كيفية اعتماد $\in_F$ على عدد الجسيمات الموجودة في حجم البلورة، وذلك عندما T = 0:

$$N = \int_0^{\epsilon_F} N(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad \text{.....................} (5.11)$$

(لاحظ أن $f(\epsilon) = 1$)

$$N = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

ومن ذلك نحصل على:

$$\epsilon_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3} \quad \text{..................} (5.12)$$

وباستخدام هذه العلاقة يمكن حساب طاقة فيرمي للعديد من الفلزات وهي تتراوح ما بين $\epsilon_F(0) = 2 - 7eV$ (أي بضعة الكترون فولت)

أما الطاقة الكلية للغاز الإلكتروني عند درجة الصفر (T = 0) فهي تساوي

$$E_0 = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon N(\epsilon) d\epsilon = \frac{V}{5\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \epsilon_F^{5/2} \quad \text{..................} (5.13)$$

أي أن متوسط طاقة الالكترون الواحد يساوي

$$\epsilon_0 = \frac{E_0}{N} = \frac{3}{5}\epsilon_F(0) \quad \text{..................} (5.14)$$

وهي نتيجة تختلف اختلافًا جذريًا عن النتيجة الكلاسيكية للغاز المثالي التي تجعل طاقة الجسيمات تساوي صفرًا عند درجة الصفر المطلق. ومن المفارقات الأخرى أن ضغط الغاز الالكتروني عند الصفر المطلق يساوي:

$$P_0 V = \frac{2}{3}E_0 = \frac{2}{5}N\epsilon_F(0)$$

أي أن الضغط عند الصفر المطلق يساوي:

$$P_0 = \frac{2}{5}\left(\frac{N}{V}\right)\epsilon_F(0) \qquad (5.15)$$

وهو ضغط كبير من رتبة 10^5 atm (ضغط جوي).

5–1–2 خصائص الغاز الإلكتروني عند $T > 0$

لقد وجدنا في البند السابق خصائص هذا الغاز عند الصفر المطلق (T =0)، وحتى نتمكن من حساب مساهمة هذا الغاز الإلكتروني في الحرارة النوعية C_V ، وفي معامل التوصيل الحراري، ومعامل التوصيل الكهربائي، لابد أن نرفع درجة الحرارة من الصفر إلى الدرجات العادية (300K) من أجل قياس هذه المساهمة في هذه الكميات. ومن الضروري أن نبين أن الطاقة الحرارية k_BT عند الدرجات العادية أصغر كثيرًا من طاقة فيرمي ϵ_F. ولو عرّفنا درجة حرارة فيرمي بأنها تساوي $T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B}$ فإن $T_F >> T$. وفي الحقيقة فإن النسبة $\left(\frac{T}{T_F}\right)$ تتراوح ما بين $\left(10^{-2} \rightarrow 10^{-3}\right)$. ولذا فإن الإلكترونات في المستويات القريبة جدًا من ϵ_F وتحتها هي التي تتأثر بالتسخين وتستطيع الأنتقال إلى المستويات الفارغة القريبة جدًا من ϵ_F وفوقها. أي أن نسبة عدد الإلكترونات التي تتأثر بالتسخين إلى العدد الكلي هي من رتبة $\frac{k_BT}{\epsilon_F}$ وهي تساوي $\frac{T}{T_F}$. ولو افترضنا أن الطاقة التي يكتسبها الإلكترون الواحد من هذه الإلكترونات المتأثرة بالتسخين هي k_BT ، فإن الزيادة في الطاقة الداخلية تكون من رتبة:

$$\Delta E = (k_BT)\cdot N\frac{k_BT}{\epsilon_F}$$

$$\approx Nk_B\frac{T^2}{T_F}$$

وبالتالي فإن مساهمة هذا الغاز في الحرارة النوعية للمادة تساوي:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T}(\Delta E) \approx Nk_B\left(\frac{T}{T_F}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.16)$$

وهو مقدار أقل كثيرًا من الحرارة النوعية للأجسام الصلبة الناتجة عن الفونونات (وهي $3Nk_B$)، كما أن الحرارة النوعية للغاز الإلكتروني $C_V(\text{electronic}) \sim T$ تتناسب مع T.

وللحصول على نتيجة أكثر دقة نعود إلى المعادلة (5.11):

$$N(\epsilon) = \int D_e(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

$$N = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}\, d\epsilon}{e^{\frac{(\epsilon-\mu)}{k_B T}}+1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.17)$$

كذلك فإن الطاقة الداخلية لهذا الغاز تساوي:

$$E = \int_0^\infty \epsilon N(\epsilon) d\epsilon$$

$$= \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}\, d\epsilon}{e^{\frac{(\epsilon-\mu)}{k_B T}}+1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.18)$$

ولإجراء هذه التكاملات، نعرّف المتغيرات التالية:

$$\frac{\epsilon}{k_B T} = x \qquad\qquad \frac{\mu}{k_B T} = \alpha$$

أي أن:

$$N = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int \frac{x^{1/2} dx}{e^{x-\alpha}+1}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \cdot n_o \cdot F_{\frac{1}{2}}(\alpha)$$

حيث:

$$F_{\frac{1}{2}}(\alpha)=\int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}dx}{e^{x-\alpha}+1} \quad ، \quad n_\circ=\frac{1}{4}\left(\frac{2m\,k_BT}{\pi\,\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

والشكل العام لهذه التكاملات (تكاملات فيرمي) هو:

$$F(\alpha)=\int_0^\infty \frac{f(x)dx}{e^{x-\alpha}+1}$$

ويصعب اجراء هذا التكامل، ولكن يمكن إيجاد قيمته باستخدام المتواليات (Series expansion):

واستطاع سمرفيلد أن يجد قيمة هذه التكاملات عندما (α >> 1) على النحو

$$F(\alpha)\approx\int_0^\alpha f(x)dx+\frac{\pi^2}{6}f'(\alpha)+\dots$$

وعندما $f(x)=x^n$ فإن:

$$F_n(\alpha)\approx\frac{\alpha^{n+1}}{n+1}\left(1+\frac{\pi^2}{6}n(n+1)\alpha^{-2}+\dots\right)\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\ (5.19)$$

وباستخدام هذه النتائج فإن:

$$F_{\frac{1}{2}}(\alpha)=\frac{2}{3}\alpha^{\frac{3}{2}}\left(1+\frac{\pi^2}{8\alpha^2}+\dots\right)$$

اي أن:

$$\left(\frac{N}{V}\right)=\frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\mu^{\frac{3}{2}}\left(1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2+\dots\right)$$

وبالتعويض في الحد الثاني عن μ بقيمتها عند 0 = T (أي $\mu = \mu(0) = \epsilon_F(0)$) يمكن الحصول على $\mu(T)$ على النحو

$$\mu(T) = \mu(0)\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\mu(0)}\right)^2\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (5.20)$$

أي أن قيمة الجهد الكيميائي عند درجة حرارة T لا تختلف عن قيمته $\mu(0)$ إلا بمقدار ضئيل جدًا، بمعنى أن طاقة فيرمي تكون تقريبًا ثابتة (قد تنقص بمقدار ضئيل يساوي 5×10^{-3}).

كذلك فإن الطاقة الداخلية للغاز الإلكتروني (معادلة 5.13) تساوي

$$E = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int \frac{\epsilon^{3/2}\, d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (5.21)$$

وبالتعويض $\alpha = \dfrac{\mu}{k_B T}$, $x = \dfrac{\epsilon}{k_B T}$ فإن:

$$E = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} F_{3/2}(\alpha)$$

وبالتعويض عن $F_{3/2}(\alpha)$ من المعادلة (5.19) نحصل على

$$E(T) = \frac{V}{5\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_B T}{\mu(0)}\right)^2 + \ldots\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (5.22)$$

وبالتعويض عن $\mu(T)$ من المعادلة (5.20) نجد أن

$$E(T) = \frac{V}{5\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (\mu(0))^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\mu(0)}\right)^2 + \ldots\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ (5.23)$$

$$E(T)=\frac{3}{5}N\mu(0)\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{\mu(0)}\right)^2\right] \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.24)$$

ومن هذه النتيجة نحصل على الحرارة النوعية للغاز الإلكتروني

$$C_V=\frac{\partial E}{\partial T}=\frac{\pi^2}{2}\frac{Nk_B^2}{\mu(0)}T=\gamma T \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.25)$$

وبالتعويض عن $\mu(0)$ بدلالة درجة حرارة فيرمي $\mu(0)=\epsilon_F=k_BT_F$ فإن

$$C_V=\frac{\pi^2}{2}Nk_B\frac{T}{T_F}$$

أي أن مساهمة هذا الغاز في C_V تتناسب خطيًا مع درجة الحرارة، وأن قيمة هذه المساهمة صغيرة جدًا بالمقارنة مع مساهمة الفونونات، إلا عند درجات الحرارة المنخفضة جدًا (T < 5K) حيث تنخفض مساهمة الفونونات بسرعة أكبر $(\sim T^3)$ من انخفاض مساهمة الإلكترونات $(\sim T)$.

إن اختلاف خصائص هذا الغاز الإلكتروني عن خصائص الغاز المثالي الكلاسيكي هو اختلاف واضح عند درجات الحرارة المنخفضة والعادية $(T << T_F)$ ، ويقال عند ذلك بأن الغاز متشعب (degenerate)، ومن الصفات المميزة لحالة التشعب هذه أن الطاقة الصفرية (عند $T=0$) لهذا الغاز لا تساوي صفرًا وأن ضغطه الصفري أيضًا لا يساوي صفرًا ، كما أن الحرارة النوعية له تتناسب خطيًا مع T وليست ثابتة كما هي للغاز المثالي.

أما العوامل التي تؤدي إلى وصول الغاز لحالة التشعب فهي انخفاض درجات الحرارة أو زيادة الكثافة $\left(\frac{N}{V}\right)$ العددية. والحد الحرج للكثافة العددية الذي يجعل الغاز يخرج من حالة التشعب ويصبح غازًا عاديًا غير متشعب هو أن تصبح $\epsilon_F(0)\approx k_BT$ أو

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}\approx k_B T$$

$$\left(\frac{N}{V}\right)_{crit}\approx\frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2mk_B}{\hbar^2}\right)^{3/2}T^{3/2}$$

وعند الدرجات العادية $(T\approx 300K)$ نجد أن:

$$\left(\frac{N}{V}\right)_{crit}\approx 10^{25}m^{-3}$$

أما كثافة الإلكترونات العددية في معظم الفلزات فإنها تساوي تقريبًا $10^{28}m^{-3}$، وهكذا فإن الغاز الإلكتروني في الفلزات في حالة تشعب عالية عند درجات الحرارة العادية ويمكن خروج الغاز من هذه الحالة إذا رفعت درجة حرارة الفلز إلى درجات أعلى بكثير من درجة انصهار الفلز بحيث تكون $T > T_F \approx 10^4 K$.

أي أن الغاز الإلكتروني يبقى في حالة التشعب ما دامت درجة الحرارة أقل كثيرًا من درجة حرارة فيرمي أو $k_B T << \epsilon_F(0)$.

2–5 الخصائص التوصيلية للغاز الإلكتروني

تمتاز الفلزات بقدرة عالية على توصيل التيار الكهربائي، وقد كانت خاصية التوصيل هذه دافعًا على وضع نظرية الغاز الإلكتروني الحر حوالي عام 1900 من قبل العالم (درود) أولاً، ثم لورنتز وسمرفيلد فيما بعد. وفي أبسط صورها تفترض هذه النظرية (لتفسير ظاهرة التوصيل الكهربائي) بأن الإلكترونات تتحرك بحرية داخل الفلز، وأنها تحت تأثير مجال كهربائي $\vec{\mathcal{E}}$ تكتسب تسارعًا مقداره $\left(\frac{e\mathcal{E}}{m}\right)$ ثم تفقد طاقة الحركة المكتسبة عندما تتصادم مع الفونونات أو مع الشوائب والنقائص داخل البلورة. فإذا كان متوسط الفترة الزمنية بين تصادم والذي يليه هو

2τ فإن متوسط سرعة الإلكترون المكتسبة تساوي $\upsilon_{av} = \frac{e\mathcal{E}}{m}\tau$ ، ولو كان عدد الالكترونات في وحدة الحجوم n ، فإن كثافة التيار الكهربائي J تساوي

$$J = ne\ \upsilon_{av} = \frac{ne^2\tau}{m}\mathcal{E} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (5.26)$$

وحيث أن $J = \sigma\mathcal{E}$ فإن معامل التوصيل الكهربائي σ يساوي

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (5.27)$$

ولو استخدمنا النظرية الحركية للغازات وافترضنا بأن سرعة الإلكترون داخل الفلز تساوي $\upsilon = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$ وأن متوسط المسار الحر له يساوي $\ell \approx \upsilon\tau$ ثم عوضنا في المعادلة السابقة (5.27) لحصلنا على

$$\sigma \sim \ell T^{-1/2}$$

وهي نتيجة تختلف مع النتائج التجريبية $\left(\sigma \sim T^{-1}\right)$ ، مما يدل على عدم صلاحية الإحصاء الكلاسيكي في معالجة هذه المسألة وأن الإلكترونات الحرة لا تشبه جزيئات الغاز المثالي في حركتها.

ونرى مما تقدم أنه لابد من استخدام الفضاء الزخمي (فضاء $\vec{k}$) وتطبيق احصاء فيرمي – ديراك الكمي في معالجة الإلكترونات الحرة داخل الفلز. وفي فضاء $\vec{k}$ تعتبر الإلكترونات حزمًا موجية (Wave packets) وأن المتجه الموجي للإلكترون $\vec{k}$ هو الذي يتغير تحت تأثير قوى خارجية. وفي هذا الفضاء، تعطى سرعة الإلكترون داخل البلورة بالسرعة الجماعية للحزمة الموجية، أي:

$$\upsilon = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k}$$

حيث E طاقة الإلكترون، وفي فضاء k الثلاثي فإن

$$\upsilon = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E \;\dots\dots\dots\dots\dots\dots\; (5.28)$$

وفي أبسط الحالات تعتمد طاقة الإلكترون على مربع k (أي $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$)
ويكون الزخم الإلكتروني يساوي $\bar{P} = \hbar\bar{k}$ وتحت تأثير مجال كهربائي خارجي $\vec{\mathcal{E}}$
فإن الإلكترون يكتسب طاقة إضافية في فترة زمنية dt تساوي:

$$\delta E = -e\mathcal{E} \cdot \upsilon\, dt$$

كما أن :

$$\delta E = \nabla_k E dk = \hbar\upsilon \cdot dk$$

وعليه فإن:

$$\hbar\, dk = -e\mathcal{E}\, dt$$

$$\hbar\, \dot{k} = -e\mathcal{E} = \text{force} \;\dots\dots\dots\dots\dots\dots\; (5.29)$$

أي أن معادلة الحركة للإلكترونات في فضاء k تبين أن المتجه الموجي k هو الذي يتغير تحت تأثير القوى الخارجية.

وتُعرف كثافة التيار الكهربائي بأنها تساوي عدد النواقل الكهربائية (الإلكترونات) التي تمر في وحدة المساحة وفي وحدة الزمن، أي

$$J = e\int_0^\infty \upsilon(E) N(E) dE$$

$$= 2e\int_0^\infty \upsilon(E) D(E) f(E) dE \;\dots\dots\dots\dots\dots\dots\; (5.30)$$

حيث $D(E)$ كثافة الحالات، $f(E)$ دالة فيرمي – ديراك لتوزيع الإلكترونات على مستويات الطاقة. وباستخدام المتغير $\bar{k}$ بدلاً من الطاقة فإنا نحصل على

$$\bar{J} = 2e \int_{-\infty}^{+\infty} \upsilon(k) D(k) f(k) d^3k \quad \text{.................. (5.31)}$$

ومن المعروف أن:

$$D(k) d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k$$

كما أن:

$$f(k) = \frac{1}{e^{(E-\epsilon_F)/k_BT} + 1}$$

ويمكن أيضًا أن نُعرّف كثافة التيار الحراري في هذا المجال، إذ هو يساوي عدد الجسيمات التي تنقل الفرق في الطاقة بين طاقتها الكلية والجهد الكيميائي لها في وحدة الزمن وفي وحدة المساحة، أي

$$J_Q = 2\int_0^{\infty} (E - \epsilon_F) \upsilon(E) D(E) f(E) dE$$
$$= 2\int_{-\infty}^{+\infty} (E(k) - \epsilon_F) \upsilon(k) D(k) f(k) d^3k \quad \text{...................... (5.32)}$$

وفي حالة عدم وجود قوى خارجية أو تدرج حراري داخل الفلز، فإن كلا التيارين الكهربائي والحراري يساوي صفرًا، وذلك لأن $E(k) = E(-k)$، كما أن عدد الجسيمات $N(k)$ التي سرعتها $\upsilon(k)$ تساوي عدد الجسيمات $N(-k)$ والتي سرعتها $-\upsilon(-k)$. لاحظ أن دالة التوزيع $f(k)$ متماثلة حول النقطة $k = 0$ في حالة الإتزان

5–2–1 معادلة بولتزمان

إن ظاهرة نقل الشحنات الكهربائية أو نقل الطاقة الحرارية داخل الفلز تقتضي أن نعرف كيف تتغير دالة التوزيع $f(k)$ تحت تأثير القوى الخارجية عن قيمتها عند وضع الإتزان $f_\circ(k)$. وليست قيمتها عند وضع الإتزان إلا دالة فيرمي ـ ديراك

$$f_\circ(k)=\frac{1}{e^{(E(k)-\epsilon_F)/k_BT}+1}$$

وهي لا تعتمد على موضع الجسيم "r" بسبب التجانس في جميع الإتجاهات داخل الفلز.ولكن يطرأ تغير على هذه الدالة بسبب القوى الخارجية لأن هذه القوى تغير من قيمة كل من $\vec{r},\vec{k}$ للإلكترون، أي أن احتمال وجود الإلكترون ذي المتجه الموجي k وفي موضع r عند الزمن t يعطى بالدالة $f = f(\vec{r},\vec{k},t)$. وسبب الإعتماد على الزمن هو القوى الخارجية التي تجعل المتجه الموجي يعتمد على الزمن من خلال معادلة الحركة، أي أن

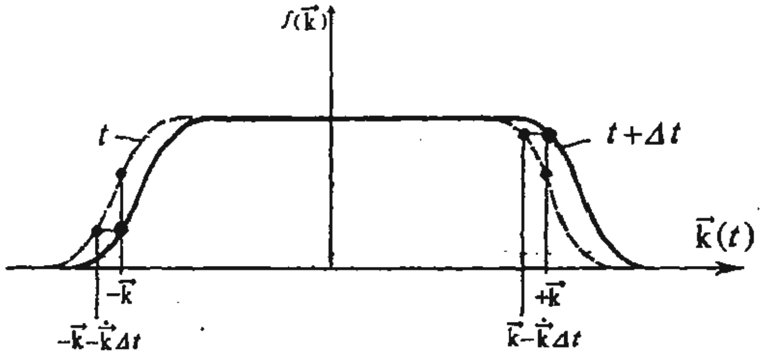
$$\vec{k}(t+\Delta t)=k(t)-\dot{k}\Delta t$$

وبالتالي فإن دالة التوزيع تفقد تماثلها حول النقطة $k=0$ ، (أنظر الشكل 5.3)، ويصبح

$$\begin{aligned} f(k,t+\Delta t) &= f(k-\dot{k}\Delta t,t) \\ f(-k,t+\Delta t) &= f(-k-\dot{k}\Delta t,t) \end{aligned}$$

وعليه فإنه يظهر لنا بأن

$$f(k,t+\Delta t)\neq f(-k,t+\Delta t) \quad \text{.................. (5.33)}$$



شكل (5.3): تغير احتمالية الأشغال f (k) مع الزمن تحت تأثير قوة خارجية.

كذلك فإن الإعتماد على r ناتج عن سرعة الإلكترون وانتقاله مسافه $\upsilon(k)\Delta t$ عن موضعه الأول. أي أن الإلكترونات الموجودة عند r في الزمن $(t+\Delta t)$ كانت موجودة عند الموضع $r-\upsilon(k)\Delta t$ في الزمن t وبناء على ما تقدم فإن دالة التوزيع:

$$f(r,k,t+\Delta t) = f\left(r-\upsilon\Delta t, k-\dot{k}\Delta t, t\right)$$

أو

$$f\left(x,y,z,k_x,k_y,k_z,t+\Delta t\right)= f\left(x-\upsilon_x\Delta t,....,k_x-\dot{k}_x\Delta t,....,t\right) \quad .... (5.34)$$

وعليه فإن التغير الزمني لدالة التوزيع نتيجة القوى الخارجية يساوي

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{force} = -\left(\frac{\partial f}{\partial x}\upsilon_x+\frac{\partial f}{\partial y}\upsilon_y+\frac{\partial f}{\partial z}\upsilon_z+\frac{\partial f}{\partial k_x}\dot{k}_x+\frac{\partial f}{\partial k_y}\dot{k}_y+\frac{\partial f}{\partial k_z}\dot{k}_z\right) \quad .. (5.35)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{force} = \left(-\vec{\upsilon}\cdot\nabla_r f\right)-\left(\dot{k}\nabla_k f\right) \quad .... (5.36)$$

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة بولتزمان، وهي تمثل نقطة البدء في معالجة أي ظاهرة نقل (transport) في الأجسام الصلبة، وتسمى هذه الحدود في الطرف الأيمن من المعادلة بحدود الإنجراف (drift) لأنها تسبب انجراف الإلكترونات في إتجاه القوى المؤثرة.

ولو كانت عملية انجراف الإلكترونات تحت تأثير القوى الخارجية هي الوحيدة ولا تعارضها عملية أخرى لكان جريان التيار الكهربائي دائمًا وكانت مقاومة الفلز للتيار الكهربائي تساوي صفرًا. ولكن عملية تشتت الإلكترونات نتيجة تصادمها مع الفونونات ومع الشوائب البلورية تؤدي إلى الحد من جريان التيار وبالتالي إلى وجود مقاومة الفلز للتيار، وإلى فقدان بعض الطاقة الحركية للإلكترونات (dissipation). ولو رمزنا إلى التغير الزمني لدالة التوزيع نتيجة هذه التصادمات بالرمز $\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll.}$ ، فإن عمليات الجريان المستقرة هي التي يتحقق عندها:

$$\frac{df}{dt}=\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{drift}+\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll.}=0 \quad \text{.....................} (5.37)$$

ويصعب حساب $\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$ إلا بمعرفة نوع عمليات التصادم الفردية واستخدام نظرية التشتت في ميكانيكا الكم لحساب المقطع العرضي لهذه العمليات. ولتبسيط المسألة نأخذ بالتقريب المعروف بتقريب "زمن الإسترخاء" (relaxation time approximation). ويفترض هذا التقريب بأن معدل رجوع الدالة $f(k)$ إلى قيمتها عند الإتزان $f_{\circ}(k)$ نتيجة هذه التصادمات يتناسب مع مقدار ابتعاد f عن $f_{\circ}$ ، أي

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}=-\frac{f(k)-f_{\circ}(k)}{\tau(k)} \quad \text{.....................} (5.38)$$

حيث $\tau(k)$ هو زمن الاسترخاء، وهو الزمن الذي تحتاجه دالة التوزيع للعودة إلى وضع الإتزان نتيجة التصادمات بعد إزالة القوة الخارجية. ومع وجود القوى

الخارجية ووجود التصادمات تكون دالة التوزيع في وضع غير وضع الإتزان ولكنه مستقر، أي f_{st} ، وبعد اطفاء القوى الخارجية تبدأ f بالعودة بمعدل:

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right) = -\frac{f - f_\circ}{\tau}$$

وعليه فإن:

$$f - f_\circ = \left(f_{st} - f_\circ\right)e^{-t/\tau}$$

أي أن مقدار الإنحراف عن وضع الإتزان يتناقص أسيًا مع الزمن بثابت تناقص زمني مقداره τ. وبالتعويض من المعادلة (5.38) في معادلة بولتزمان نحصل على:

$$\frac{f - f_\circ}{\tau} = -\left(\upsilon \cdot \nabla_r f\right) - \left(\dot{k} \cdot \nabla_k f\right) \quad \text{.................... (5.39)}$$

أو:

$$f = f_\circ - \tau\left(\upsilon \cdot \nabla_r f\right) - \tau\left(\dot{k} \cdot \nabla_k f\right) \quad \text{.................... (5.40)}$$

وهذه هي المعادلة الأساسية لجميع ظواهر النقل في المواد الصلبة.

ويصعب حلها وهي في هذا الشكل، لأن دالة التوزيع غير المتزنة $f(k)$ موجودة في طرفي المعادلة. ويمكن في جميع الحالات أن نبسط الحل إذا عرفنا بأن مقدار التغير في هذه الدالة $\left(f - f_\circ\right)$ صغير جدًا بحيث أن:

$$f(k) \approx f_\circ(k) >> \left(f - f_\circ\right)$$

وعلى سبيل المثال فإن سرعة انجراف الإلكترون تحت تأثير القوى الخارجية اقل كثيرًا جدًا من سرعتها عند سطح فيرمي υ_F. وحيث أن طاقة فيرمي في معظم الفلزات تساوي (3–7eV) فإن $\upsilon_F \approx 10^6\ m/s$.

أما سرعة الإنجراف عندما تكون $J = 10^8\ Amp/m^2$ (وهي عالية نسبيًا) فهي تساوي $\upsilon_d \approx 10^{-2}\ m/\text{sec}$ ، أي أنها اقل بنسبة كبيرة جدًا $\frac{\upsilon_d}{\upsilon_F} \sim 10^{-8}$ وهذه النسبة هي مقياس تقريبي للنسبة $\frac{f - f_\circ}{f_\circ}$.

وبناءً على ذلك فإن تعويض $f_\circ$ محل f في الطرف الأيمن للمعادلة (5.40) هو تقريب جيد ولا يؤدي إلى خلل، أي أن

$$f = f_\circ - \tau(\upsilon \cdot \nabla_r f_\circ) - \tau(\dot{k} \cdot \nabla_k f_\circ) \qquad (5.41)$$

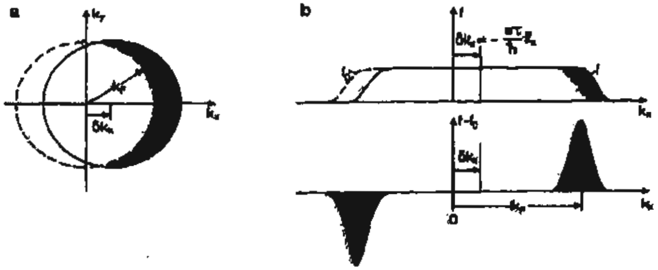
وهذه المعادلة للدالة f هي التي تستخدم في حساب كثافة التيارات الكهربائية والحرارية.

5-2-2 معامل التوصيل الكهربائي للفلزات

باستخدام معادلة بولتزمان السابقة نستطيع أن نجد دالة التوزيع f في غير وضع الإتزان عندما يوضع الفلز تحت تأثير مجال كهربائي خارجي $\mathcal{E}$. وعندما لا توجد قوى أخرى وتكون البلورة متجانسة فإن f لا يعتمد على موضع الإلكترون، أي أن $\nabla_r f = 0$. وبناء على ذلك فإن

$$f = f_\circ + \frac{e\tau}{\hbar}\vec{\mathcal{E}} \cdot \nabla_k f_\circ \qquad (5.42)$$

وضمن هذا التقريب (أن يتناسب f خطيًا مع المجال الكهربائي) فإن المعادلة (5.42) تشير إلى أن الدالة f ليست إلا دالة فيرمي عند وضع الإتزان $f_\circ$ بعد إزاحتها بمقدار $\left(\frac{e\mathcal{E}}{\hbar}\tau\right)$ عن وضع الإتزان، أي $f(k) = f\left(k + \frac{e\mathcal{E}}{\hbar}\tau\right)$. انظر الشكل (5.4)



شكل (5.4): إزاحة كرة فيرمي التي كان مركزها $k = 0$ مسافة مقدارها $\left(\frac{-e\mathcal{E}_x\tau}{\hbar}\right)$ في الاتجاه x تحت تأثير مجال كهربائي

أي أن الوضع المستقر للدالة f يتمثل في إزاحة كرة فيرمي (نصف قطرها يساوي k_F) في فضاء k المسافة المبينة في الشكل، وإذا ما زال المجال الكهربائي فإنها تعود إلى وضع الإتزان (الخط المنقط).

وإذا كان اتجاه المجال الكهربائي في الاتجاه x فإن $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_x$ ، كما أن التيار الكهربائي داخل الفلز يساوي عدد الإلكترونات المساهمة في هذا التيار مضروبًا في التيار الكهربائي للجسيم الواحد (وهو $e\upsilon_x$)، أي أن كثافة التيار الكهربائي تساوي:

$$J = \frac{-e}{8\pi^3}\int d^3k\ \upsilon(k) f(k)$$

$$= \frac{-e}{8\pi^3}\int d^3k\ \upsilon(k)\left[f_\circ + \frac{e\tau}{\hbar}\mathcal{E}_x\frac{\partial f_\circ}{\partial k_x}\right] \text{ .... } (5.43)$$

وحيث أن $J_y = J_z = 0$ عندما $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_x$ والبلورة متجانسة، فإن $J = J_x$.

وحيث أن $f_\circ$ متماثل حول $k = 0$ فإن الجزء الأول من التكامل فوق $\upsilon_x f_\circ$ يساوي صفرًا داخل منطقة برلوان الأولى. كما أن:

$$\frac{\partial f_\circ}{\partial k_x} = \frac{\partial f_\circ}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial k_x} = \frac{\partial f_\circ}{\partial E}\hbar\,\upsilon_x \text{ .... } (5.44)$$

وبالتالي فإن:

$$J_x = \frac{-e^2}{8\pi^3}\mathcal{E}_x\int d^3k\ \upsilon_x^2\tau\frac{\partial f_\circ}{\partial E} \text{ .... } (5.45)$$

وبذلك نجد أن معامل التوصيل الكهربائي σ يساوي:

$$\sigma = \frac{J_x}{\mathcal{E}_x} = -\frac{e^2}{8\pi^3}\int d^3k\ \upsilon_x^2(k)\tau\frac{\partial f_\circ}{\partial E} \text{ .... } (5.46)$$

وحيث أن $f_\circ$ يتغير تغيرًا سريعًا مع E فقط ضمن منطقة ضيقة $(\text{few}\ \ k_BT)$ حول E_F ، فإن قيمة المشتق $\frac{\partial f_\circ}{\partial E}$ تساوي تقريبًا:

$$\frac{\partial f_\circ}{\partial E} \approx -\delta(E - E_F) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.47)$$

كما أن:

$$d^3k = dS_E\, dk_\perp = dS_E \frac{dE}{\nabla_k E} = dS_E \frac{dE}{\hbar \upsilon(k)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.48)$$

حيث S_E هو السطح المتساوي الطاقة في الفضاء k.

وبالتعويض في المعادلة (5.46) نحصل:

$$\sigma = \frac{e^2}{8\pi^3\hbar} \int dS_E\, dE \frac{\upsilon_x^2(k)}{\upsilon(k)} \tau\, \delta(E - E_F) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.49)$$

وباستخدام خاصية الدالة δ نحصل على

$$\sigma = \frac{e^2}{8\pi^3\hbar} \int_{E=E_F} \frac{\upsilon_x^2}{\upsilon} \tau\, dS_E \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.50)$$

وعندما $E = E_F$ فإن المقدار داخل التكامل يساوي

$$\left(\frac{\upsilon_x^2}{\upsilon}\tau\right)_{E_F} = \frac{1}{3}\upsilon(k_F)\tau(k_F)$$

(لاحظ أن:

$$\left\langle \upsilon_x^2 \right\rangle = \frac{1}{3}\left\langle \upsilon^2 \right\rangle)$$

ويمكن إخراج هذا المقدار خارج التكامل فيكون معامل التوصيل الكهربائي للفلزات يتناسب مع مساحة سطح فيرمي في فضاء k. وهذه نتيجة هامة تبين بأن الفلزات التي لها سطح فيرمي كبير تمتاز بمعامل توصيل كهربائي كبير، بينما المواد العازلة التي ليس لها سطح فيرمي ($S_F = 0$) لا تُوصل التيار الكهربائي ($\sigma = 0$).

كما توضح المعادلة (5.50) حقيقة هامة أخرى وهي أن الإلكترونات ذات الطاقة القريبة جدًا من طاقة فيرمي $E \approx \in_F$ هي فقط التي تساهم في نقل التيار الكهربائي (كما هو متوقع من قاعدة باولي) لأن الإلكترونات التي تقع على مسافة بعيدة تحت $\in_F$ لا تتأثر بالإزاحة الطفيفة $\frac{-e\mathcal{E}_x}{\hbar}\tau$ التي حصلت لكرة فيرمي أو لدالة التوزيع f.

ونعود للمعادلة السابقة ونعوض $\upsilon(E_F)=\frac{\hbar k_F}{m}$ ، وكذلك $\int dS_E=(4\pi k_F^2)\cdot 2$. ومن المعروف أيضًا عن الغاز الفيرميوني أن طاقة فيرمي $\in_F=\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3}=\frac{\hbar^2}{2m}k_F^2$ وبالتالي نعوض أيضًا $k_F^3=3\pi^2 n$ حيث $n=\frac{N}{V}$ ، فنحصل على:

$$\sigma=\frac{ne^2}{m}\tau_F \quad \text{..................} \quad (5.51)$$

وهي نتيجة تشبه في شكلها العلاقة الأولية البسيطة (5.27)، ولكنها توضح أن τ هو زمن الإسترخاء للإلكترونات القريبة من $\in_F$ فقط. ومع أن العدد الكلي "n" يظهر في هذه المعادلة، إلا أن سبب ذلك هو التكامل فوق فضاء k وليس لأن جميع الإلكترونات تساهم في عملية النقل.

وحتى نفهم كيفية اعتماد σ على درجة الحرارة، يُكتفى بإيجاد كيفية اعتماد τ_F على درجة الحرارة، لأن عدد الجسيمات في الفلزات لا يعتمد على درجة الحرارة. وسوف نشير إلى عمليتين من عمليات التصادم التي تؤثر كل منها على تحديد قيمة τ_F : وهما: التصادم مع الفونونات، والتصادم مع الشوائب.

وحيث أن احتمالية التصادم تتناسب عكسيًا مع متوسط زمن الاسترخاء فإن:

$$\frac{1}{\tau}=\frac{1}{\tau_{ph}}+\frac{1}{\tau_{def}}$$

حيث τ_{ph} هو زمن الإسترخاء للتصادم مع الفونونات، τ_{def} هو زمن الاسترخاء للتصادم مع الشوائب

ومن المعروف من حسابات نظرية التشتت أن احتمالية التشتت بواسطة الشوائب لا تعتمد على درجة الحرارة، ولذا فإن هناك جزءًا من مقاومة الفلز يبقى ثابتًا حتى عندما تنخفض درجة الحرارة قريبًا من $T \to 0$.

أما التشتت بواسطة الفونونات فإنه يعتمد على درجة الحرارة لأن عدد الفونونات وطاقتها كلاهما يعتمد على درجة الحرارة، وقد أظهرت الحسابات بأن احتمالية التشتت تتناسب مع T عند درجات الحرارة العالية $(T >> \theta_D)$ ، أي أن:

$$\frac{1}{\tau_{ph}} \sim T \qquad T >> \theta_D$$

أما عند الدرجات المنخفضة $(T < \theta_D)$ فإن الحسابات تبين بأن:

$$\frac{1}{\tau_{ph}} \sim \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 \quad T < \theta_D$$

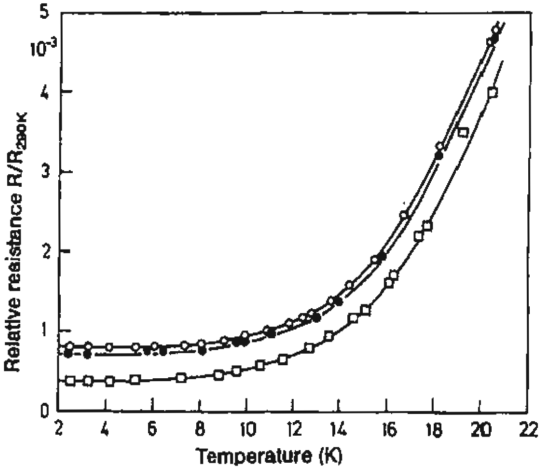
وبناء على ما تقدم، وحيث أن مقاومة الفلز للتيار الكهربائي ρ تساوي:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2}\frac{1}{\tau}$$

فإن:

$$\rho = \frac{m}{ne^2}\left[\frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_{def}}\right]$$
$$= \rho_{ph}(T) + \rho_{def} \qquad \text{.........................(5.52)}$$

أي أن مقاومة الفلز تساوي مجموع جزئين: جزء يعتمد على درجة الحرارة ويتناسب طرديًا مع T عند الدرجات العالية. وجزء لا يعتمد على درجة الحرارة وهو ما يسمى بالمقاومة الباقية (residual). انظر الشكل (5.5)



شكل (5.5): المقاومة الكهربائية لفلز الصوديوم. ويمثل المنحنى الأسفل مقاومة العينة الأكثر نقاءً.

5-2-3 التوصيل الحراري

عند اشتقاق معامل التوصيل الكهربائي للإلكترونات افترضنا بأن درجة الحرارة متجانسة داخل الفلز (أي أن $\nabla_r T = 0$). أما إذا اختلفت درجة الحرارة من جزء إلى آخر داخل الفلز (أي أن التدرج الحراري $\nabla_r T \neq 0$ لا يساوي صفراً) فإن دالة التوزيع f مع وجود كل من المجال الكهربائي $\mathcal{E}$ والتدرج الحراري $\nabla_r T$ تصبح

$$f = f_\circ - \tau\left(\dot{k} \cdot \nabla_k f_\circ\right) - \tau\left(\upsilon \cdot \nabla_r f_\circ\right)$$

وبالتالي فإن التيار الكهربائي في الاتجاه x يكون على النحو

$$J = -\frac{e}{8\pi^3} \int d^3k \; \upsilon(k) \left[f_\circ - \tau\left(\dot{k} \cdot \nabla_k f_\circ\right) - \tau\left(\upsilon \cdot \nabla_r f_\circ\right)\right] \text{ ....} \quad (5.53)$$

وحيث أن الحدين الأول والثاني هما اللذان استخدما في البند السابق لحساب σ (عند غياب $\nabla_r T$)، فإن كثافة التيار الكهربائي تساوي

$$J_x = \sigma \mathcal{E}_x - \frac{e}{8\pi^3} \int d^3k\, \tau\, \upsilon_x^2 \frac{\partial f_\circ}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.54)$$

(حيث أن:

$$(\ \upsilon \cdot \nabla_r f_\circ = \upsilon_x \frac{\partial f_\circ}{\partial x} = \upsilon_x \frac{\partial f_\circ}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}$$

ومن تعريف كثافة الحالات $D(E)dE = \frac{d^3k}{8\pi^3}$ وتعريف الحرارة النوعية $C_V = \int_0^\infty E\, D(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE$ وحيث أن $\langle \upsilon_x^2 \rangle = \frac{1}{3}\upsilon^2 = \frac{2}{3}\frac{E}{m}$ فإن التيار الكهربائي J_x يساوي:

$$J_x = \sigma \mathcal{E}_x - \frac{2}{3}\frac{e\tau}{m} C_V \frac{\partial T}{\partial x} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.55)$$

ويمثل الجزء الثاني من هذه المعادلة التيار الكهربائي الذي ينشأ عن وجود فرق في درجات الحرارة بين أجزاء الفلز المختلفة. ولو كانت الدائرة الكهربائية مفتوحة، فإن التدرج الحراري داخل الفلز يولد مجالاً كهربائيًا فيه.

وتستخدم معادلة بولتزمان في حساب التيار الحراري أيضًا وليس فقط في حساب التيار الكهربائي. فالإلكترونات تنقل الطاقة الحرارية بالإضافة إلى نقل الشحنات الكهربائية. وترتبط كمية الحرارة المنتقلة مع التغير في الطاقة الداخلية أو التغير في الانتروبيا حسب العلاقة الثرموديناميكية

$$dQ = TdS = dE - \mu dN$$

وفي الفلزات فإن الجهد الكيميائي يساوي طاقة فيرمي، أي $\mu = \epsilon_F$ ويمكن اعتبارها ثابتة تقريبًا.

وبناءً على ذلك فإن كثافة التيار الحراري تساوي:

$$J_Q = J_E - \epsilon_F\, J_N \qquad \text{.................. (5.56)}$$

حيث أن:

$$J_E = \frac{1}{8\pi^3}\int d^3k\, E(k)\upsilon(k) f(k,r) \qquad \text{(تيار الطاقة)}$$

$$J_N = \frac{1}{8\pi^3}\int d^3k\, \upsilon(k) f(k,r) \qquad \text{(تيار اعداد الجسيمات)}$$

وبالتالي فإن التيار الحراري في الاتجاه x:

$$J_Q = \frac{1}{8\pi^3}\int d^3k \left(E(k) - \epsilon_F\right)\upsilon_x^2 \tau \frac{\partial f_\circ}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} \qquad \text{.................. (5.57)}$$

$$= \frac{1}{3}\upsilon_F^2 \tau\, C_V \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right) \qquad \text{.................. (5.58)}$$

حيث C_V هي الحرارة النوعية للغاز الإلكتروني وهي تساوي

$$C_V = \int_0^\infty dE \left(E - \epsilon_F\right) D(E) \frac{\partial f_\circ}{\partial T} \;(*) \qquad \text{.................. (5.59)}$$

(*) تزداد طاقة الغاز الفيرميوني عند تسخينه من ($0 \to T$) بالمقدار

$$E(T) = \int_0^\infty dE\, D(E) E\, f(E,T) - \int_0^{\epsilon_F} D(E) E\, dE$$

كما أن (لا تعتمد على T)

$$\epsilon_F \,.\, n = \epsilon_F \int dE\, D(E) f(E,T)$$

أي أن:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \int_0^\infty E\, D(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE$$

$$0 = \epsilon_F \cdot \frac{\partial n}{\partial T} = \int \epsilon_F\, D(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE$$

وبالطرح نحصل على:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \int_0^\infty dE \left(E - \epsilon_F\right) D(E) \frac{\partial f}{\partial T}$$

وقد وجدنا سابقًا بأن $C_V = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F}$ ، وبالتعويض في المعادلة (5.58) نجد أن معامل التوصيل الحراري للإلكترونات K_e يساوي:

$$J_Q = \frac{1}{3} \upsilon_F^2 \, \tau \, C_V \, \frac{\partial T}{\partial x} = K_e \frac{\partial T}{\partial x}$$

أي أن:

$$K_e = \frac{1}{3} \upsilon_F^2 \, \tau \, C_V$$

$$= \frac{\pi^2}{3} \tau \frac{n k_B^2}{m} T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.60)$$

ومن العلاقة (5.51) نرى بأن معامل التوصيل الكهربائي $\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m}$ ، فتكون النسبة بين K_e, σ تساوي $\frac{K_e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T = LT$ حيث L هو عدد لورنتز الثابت ويساوي $L = 2.45 \times 10^{-8}$ Watt-ohm K^{-2}. وهي نتيجة جديرة بالملاحظة لأنها لا تشتمل على عدد النواقل n ولا على الكتلة m ، وهي لا تشتمل أيضًا على زمن الاسترخاء τ إذا كان له نفس القيمة لكل من عمليات النقل الكهربائي وعمليات النقل الحراري. وتتفق النتائج التجريبية لقيمة L مع هذه القيمة المذكورة لكثير من الفلزات عند درجات الحرارة العادية. ولكن قيمة L تتناقص بشكل واضح عند درجات الحرارة المنخفضة ، ويعزى هذا التناقص إلى أن زمن الاسترخاء τ للعمليات الكهربائية يختلف عنه للعمليات الحرارية عند الدرجات المنخفضة ، إذ تكون K_e أصغر قيمة بالنسبة لـ σ.

وبشكل عام فقد رأينا بأن وجود مجال كهربائي $\mathcal{E}$ أو تدرج حراري $\nabla_r T$ داخل الفلز يؤدي إلى جريان تيار كهربائي وآخر حراري ، بحيث يمكن أن نكتب العلاقات التالية في بعد واحد:

$$J_x = \frac{C_1}{T}\frac{\partial T}{\partial x} + C_2 \mathcal{E}_x \qquad J_Q = \frac{C_3}{T}\frac{\partial T}{\partial x} + C_4 \mathcal{E}_x \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (5.61)$$

حيث C_1, C_2, C_3, C_4 هي ثوابت والمقدار J_x هو التيار الكهربائي، J_Q هو التيار الحراري.

وبالرجوع إلى دالة توزيع بولتزمان f في حالة وجود مجال كهربائي $\mathcal{E}$ وتدرج حراري ($\nabla_r T$) فهي تساوي:

$$f = f_\circ - \tau\left[\upsilon \cdot \nabla_r f_\circ + \dot{k} \cdot \nabla_k f_\circ\right]$$

وفي بعد واحد:

$$f = f_\circ - \tau\left[\upsilon_x \frac{\partial f_\circ}{\partial x} + \frac{e}{\hbar}\mathcal{E}_x \frac{\partial f_\circ}{\partial k_x}\right]$$

$$f = f_\circ - \tau\left[\upsilon_x \frac{\partial f_\circ}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} + e\mathcal{E}_x \upsilon_x \frac{\partial f_\circ}{\partial E}\right]$$

وحيث أن:

$$\frac{\partial f_\circ}{\partial T} = -\frac{\partial f_\circ}{\partial E}\frac{\left(E - \epsilon_F\right)}{T}$$

فإن دالة التوزيع تصبح

$$f = f_\circ - \tau \upsilon_x \frac{\partial f_\circ}{\partial E}\left[e\mathcal{E}_x - \frac{E - \epsilon_F}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (5.62)$$

أي أن التغير في f يتألف من جزئين: الأول وسببه وجود $\mathcal{E}_x$ ، والثاني وسببه وجود $\frac{\partial T}{\partial x}$. وقد استخدمنا الجزء الأول فقط (مع غياب $\frac{\partial T}{\partial x}$) في حساب معامل التوصيل الكهربائي وحصلنا على $J_x = \sigma \mathcal{E}_x$.

كما استخدمنا الجزء الثاني فقط (مع غياب $\mathcal{E}_x$) في حساب معامل التوصيل الحراري وحصلنا على $J_Q = K_e \dfrac{\partial T}{\partial x}$.

ولو أردنا حساب التيارين J_x, J_Q مع وجود كلا المؤثرين ($\mathcal{E}_x, \dfrac{\partial T}{\partial x}$) فإن

$$J_x = \frac{-e}{8\pi^3}\int d^3k\, \upsilon_x\, f$$

وبالتعويض عن f من المعادلة (5.62) نحصل على:

$$\begin{aligned} J_x &= \sigma\mathcal{E}_x - \frac{e\tau}{8\pi^3}\int d^3k\, \upsilon_x^2 \frac{\partial f_\circ}{\partial E}\frac{(E-\epsilon_F)}{T}\frac{\partial T}{\partial x} \\ &= \sigma\mathcal{E}_x - e\tau\int_0^\infty D(E)\frac{2}{3}\frac{E}{m}\frac{\partial f_\circ}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}dE \end{aligned}$$

$$\left.\begin{aligned} J_x &= \sigma\mathcal{E}_x - \frac{2}{3}\frac{e\tau}{m}C_V\frac{\partial T}{\partial x} \\ &= \sigma\mathcal{E}_x - \frac{\pi^2}{3}\frac{e\tau}{m}nk_B\frac{T}{T_F}\frac{\partial T}{\partial x} \\ &= \sigma\mathcal{E}_x - \frac{C_1}{T}\frac{\partial T}{\partial x} \end{aligned}\right\} \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots (5.63)$$

أما التيار الحراري فيساوي:

$$\begin{aligned} J_Q &= \frac{1}{8\pi^3}\int d^3k\, \upsilon_x (E-\epsilon_F) f \\ &= \frac{1}{8\pi^3}\int d^3k\, \upsilon_x (E-\epsilon_F)\left[-\tau\upsilon_x\frac{\partial f_\circ}{\partial E}(e\mathcal{E}_x) + \tau\upsilon_x\frac{\partial f_\circ}{\partial E}\frac{(E-\epsilon_F)}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\right] \\ &= \frac{1}{8\pi^3}\int d^3k\;\tau\upsilon_x^2 (E-\epsilon_F)\frac{\partial f_\circ}{\partial E}\left[\frac{(E-\epsilon_F)}{T}\frac{\partial T}{\partial x} - e\mathcal{E}_x\right] \end{aligned}$$

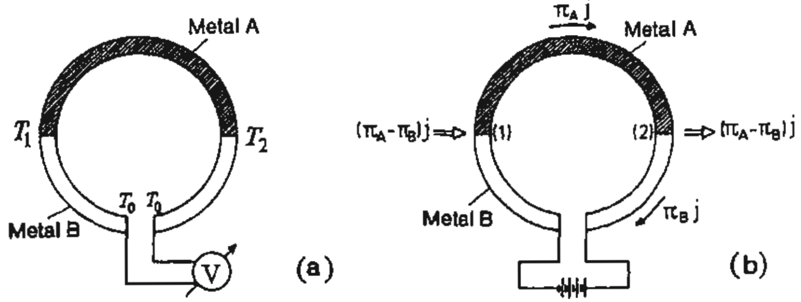
$$J_Q = \frac{1}{8\pi^3}\int d^3k\left[\tau \upsilon_x^2 (E-\epsilon_F)\frac{\partial f_\circ}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} - \tau\upsilon_x^2\frac{(E-\epsilon_F)}{T}T\frac{\partial f_\circ}{\partial E}e\mathcal{E}_x\right]$$
$$= \frac{1}{3}\tau\upsilon_F^2\int D(E)(E-\epsilon_F)\frac{\partial f_\circ}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} - \frac{2}{3}\frac{e\tau}{m}T\mathcal{E}_x\int E\frac{\partial f_\circ}{\partial T}D(E)dE$$
$$= \frac{1}{3}\tau\upsilon_F^2 C_V\frac{\partial T}{\partial x} - \frac{2}{3}\frac{e\tau}{m}T C_V\mathcal{E}_x$$

$$\left.\begin{aligned} J_Q &= K_e\frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\pi^2}{3}\frac{e\tau}{m}nk_B\frac{T^2}{T_F}\mathcal{E}_x \\ &= K_e\frac{\partial T}{\partial x} - \frac{C_4}{T}\mathcal{E}_x \end{aligned}\right\} \quad \text{.................... (5.64)}$$

ومن هذه النتيجة (5.64) نستطيع تلخيص الآثار الكهروحرارية للفلزات. فعند وجود مجال كهربائي $\mathcal{E}$ داخل الفلز أو وجود تدرج حراري (∇T) يتولد تياران أحدهما كهربائي J_x ، والآخر حراري J_Q. وعليه يمكن أن نصف ظاهرتين تتعلقان بالأثر الكهروحراري:

– الظاهرة الأولى (وتسمى بأثر سيبيك Seebeck) وهي أن يتولد مجال كهربائي (أو جهد كهربائي) بين طرفي الفلز نتيجة وجود تدرج حراري. فلو أخذنا حلقة مؤلفة من فلزين (A,B) متصلين معًا وكانت درجة الحرارة عن نقطة الأتصال الأولى بينهما "T_1" لا تساوي درجة الحرارة عند نقطة الإتصال الثانية T_2 وكلاهما لا يساوي درجة الحرارة عند نهاية الحلقة (أنظر الشكل 5.6) وكانت الدائرة الكهربائية مفتوحة أو متصلة مع فولتميتر ذي مقاومة عالية فإن $J_x = 0$ ، وعليه نحصل من المعادلة (5.63) على أن

$$\mathcal{E}_x = \frac{C_1}{T\sigma}\frac{\partial T}{\partial x} = \gamma\frac{\partial T}{\partial x}$$



الشكل (5.6)

(a) تمثيل ظاهرة سيبك، حيث يتولد فرق جهد كهربائي عند نهاية الحلقة عندما $T_1 \neq T_2 \neq T_0$

(b) تمثيل ظاهرة بلتيه حيث يؤدي تمرير تيار كهربائي في الحلقة إلى انتقال الحرارة من النقطة 1 إلى النقطة 2.

ويكون الجهد الكهربائي المتولد عند طرفي الحلقة يساوي

$$V=\int_0^1 \gamma_B \frac{\partial T}{\partial x}dx+\int_1^2 \gamma_A \frac{\partial T}{\partial x}dx+\int_2^0 \gamma_B \frac{\partial T}{\partial x}dx=\int_{T_1}^{T_2}(\gamma_A-\gamma_B)\,dT \;........ (5.65)$$

أي أن هذا الجهد يعتمد على الفرق في درجتي الحرارة (T_2-T_1) وعلى الفرق بين العاملين ($\gamma_A-\gamma_B$). ويستفاد من هذه الظاهرة في صناعة المزدوج الحراري (Thermo couple) لقياس درجات الحرارة.

– أما الظاهرة الثانية، وهي مقلوب الظاهرة الأولى، فهي أن يتولد تيار حراري في الفلز نتيجة مرور تيار كهربائي فيه (عند ثبات درجة الحرارة أي $\frac{\partial T}{\partial x}=0$)

وعندئذ فإن:

$$J_Q = -\frac{C_4}{T}\mathcal{E}_x \quad ; \qquad J_x = \sigma \mathcal{E}_x$$

$$J_Q = -\frac{C_4}{T\sigma}J_x = \prod J_x \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (5.66)$$

وتسمى هذه الظاهرة بأثر بلتيه (Peltier) ويسمى $\prod$ معامل بلتيه.

فإذا ربطنا الحلقة السابقة (الشكل 5.6) مع بطارية وجرى تيار كهربائي في الحلقة فإن تيارًا حراريًا $J\prod_A$ يتولد في A، وآخر $J\prod_B$ في B، وتكون محصلة التيار الحراري في النقطة (2) تساوي $J(\prod_A - \prod_B)$ وهي حرارة مأخوذة من عند النقطة (1)، أي أن النقطة (1) تصبح أبرد مما كانت، والنقطة (2) تصبح أسخن، أذا كان $\prod_A > \prod_B$.

ومن الجدير بالملاحظة أنه بالرجوع إلى المعادلتين للتيارين J_x, J_Q نجد بأن $C_4 = TC_1$، وبالتالي فإن العلاقة بين معامل سيبيك ومعامل بلتيه هي

$$\prod = T\gamma \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (5.67)$$

4-2-5 ظاهرة هول (*Hall Effect*)

لقد رأينا في نموذج الغاز الإلكتروني الحر بأن معامل التوصيل الكهربائي σ لا يعتمد على اتجاه المجال الكهربائي وذلك لأن الغاز متجانس في جميع الاتجاهات. ويمكن أن نخلق نوعًا من عدم التجانس داخل الغاز الإلكتروني إذا ما وضعنا الفلز تحت تأثير مجال مغناطيسي B في الاتجاه z. وعندئذ فإن معادلة الحركة للإلكترون تكون على النحو:

$$m\frac{d\bar{\upsilon}}{dt} + \frac{m\bar{\upsilon}}{\tau} = -e\left[\vec{\mathcal{E}} + \bar{\upsilon}\times\vec{B}\right] \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (5.68)$$

وفي حالة استقرار جريان الشحنات الكهربائية داخل الفلز فإن التسارع يصبح صفرًا ($\frac{d\vec{\upsilon}}{dt}=0$) ويبقى الحد الثاني الناشئ عن تصادم الإلكترونات مع الشوائب والفونونات، أي

$$\vec{\upsilon}=-\frac{e\tau}{m}\left[\vec{\mathcal{E}}+\vec{\upsilon}\times\vec{B}\right] \quad\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.69)$$

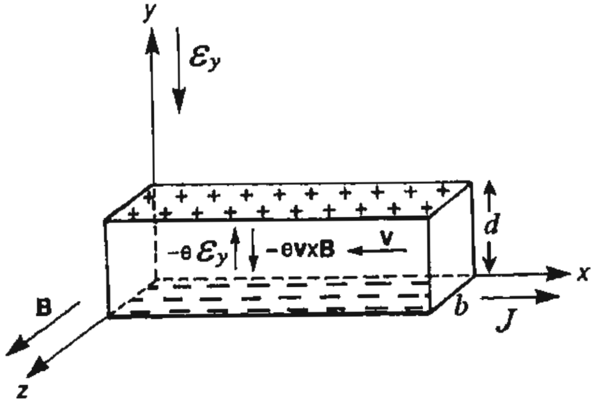
ونستطيع أن نكتب المركبات الثلاث لهذه المعادلة عندما $B \parallel z$:

$$\left.\begin{aligned} \upsilon_x &= -\frac{e\tau}{m}\mathcal{E}_x-\omega_c\tau\upsilon_y \\ \upsilon_y &= -\frac{e\tau}{m}\mathcal{E}_y+\omega_c\tau\upsilon_x \\ \upsilon_z &= -\frac{e\tau}{m}\mathcal{E}_z \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5.70)$$

حيث $\omega_c=\frac{eB}{m}$ وتسمى التردد السيكلوتروني.

وسوف تقتصر المعالجة على المجالات المغناطيسية الصغيرة أي عندما $\omega_c\tau<<1$ حيث يستطيع الإلكترون أن يكمل جزءًا يسيرًا فقط من دورة واحدة حول المجال B_z قبل أن يحصل له تصادم آخر.

وتتمثل ظاهرة هول في نشوء مجال كهربائي داخل الفلز يعامد كلاً من المجال المغناطيسي والتيار الكهربائي الجاري، أي في الاتجاه ($\vec{J}\times\vec{B}$)، فإذا كان $J=J_x$ ، $B=B_z$ فإن مجالاً كهربائيًا ينشأ في الاتجاه y بين وجهي العينة الفلزية، ولو اخترنا عيّنة على هيئة قضيب ذي مقطع مستطيل فإن $\vec{J}$ تكون في الاتجاه x، والمجال المغناطيسي في الاتجاه z، وينشأ المجال الكهربائي في الاتجاه y مولدًا فرقًا في الجهد بين سطحي العينة يسمى جهد هول V_H (انظر الشكل 5.7)



الشكل (5.7): رسمًا توضيحيًا لظاهرة هول حيث يحصل الاتزان عندما تتساوى قوة لورنتز $-e\vec{\upsilon}\times\vec{B}$ مع القوة الكهربائية الناتجة عن جهد هول $\mathcal{E}_y$.

وفي ضوء هذه الصورة فإن أصل ظاهرة هول يكمن في أثر قوة لورنتز $-e\vec{\upsilon}\times\vec{B}$ على الإلكترونات فتجعلها تنحني نحو الأسفل مكونة شحنة كهربائية على السطح السفلي مما يؤدي إلى ظهور مجال كهربائي $\mathcal{E}_y$. ويستمر تجمع الشحنات على السطح السفلي إلى أن تصبح القوة الكهربائية على الإلكترون في الاتجاه y (نتيجة وجود $\mathcal{E}_y$) معادلة لقوة لورنتز حيث نصل عند ذلك إلى وضع الاستقرار. ولا يؤثر ظهور $\mathcal{E}_y$ على استمرار جريان التيار في الاتجاه x.

وبالرجوع إلى المعادلة (5.70) وبالتعويض بأن $\upsilon_y = 0$ ، لأن التيار في الاتجاه y يساوي صفرًا عند وضع الاستقرار، نحصل على:

$$\mathcal{E}_y = -\omega_c \tau \,\mathcal{E}_x$$

$$= -\omega_c \tau \frac{J_x}{\sigma} = -\frac{1}{ne} J_x B_z \quad (5.71)$$

ويعرف معامل هول R_H بأنه النسبة بين $\mathcal{E}_y$ والمقدار $J_x B_z$ ، أي:

$$R_H = \frac{\mathcal{E}_y}{J_x B_z} = -\frac{1}{ne} \quad \text{.....................} (5.72)$$

وهذه نتيجة بسيطة وهامة، إذ نستطيع من خلالها أن نجد كثافة الشحنات الناقلة للتيار (عددها في وحدة الحجوم)، كما يمكن تحديد نوع هذه الشحنات (سالبة أو موجبة). وتكون إشارة R_H سالبة إذا كانت النواقل سالبةً.

ويمكن تحديد قيمة R_H تجريبيًا من خلال قياس جهد هول المتولد بين سطحي العينة، وهذا الجهد يساوي $V_H = \mathcal{E}_y \cdot d$ حيث d هو عرض العينة، أما J_x فهي تساوي شدة التيار مقسومًا على مساحة المقطع العرضي للعينة (b . d).

وقد أثبتت التجارب بأن معامل هول للغالبية العظمى من الفلزات هو سالب، إلا انه كان موجبًا لبعض منها مثل البريليوم Be والكادميوم Cd! مما يعني أن نواقل التيار في بعض الفلزات هي جسيمات موجبة الشحنة!

وهنا نرى بأن نموذج الغاز الإلكتروني الحر، رغم نجاحه في تفسير الكثير من الخواص الفيزيائية، قد فشل في تحديد شحنة النواقل في بعض الفلزات. وتقودنا هذه النتيجة إلى أن الإلكترونات في الغاز الإلكتروني ليست حرة تمامًا بل هي تتأثر بجهد دوري منتظم أثناء حركتها داخل الفلز، وأن هذا الجهد الكهربائي ناتج عن الأيونات الموجودة في نقاط الشبيكة البلورية المنتظمة. وسوف يكون أثر هذا الجهد على حركة الإلكترونات هو موضوع الفصل القادم.

مسائل

1- (i): إذا علمت أن المقاومة النوعية للنحاس تساوي $\rho = 1.55\times10^{-6}\ ohm-m$ عند درجة حرارة 273 K، فجد معامل التوصيل الحراري له.

(ii) معامل هول للنحاس يساوي $R_H = 5.5\times10^{-11}\ m^3\ coul^{-1}$ عند درجة 273 K.
احسب درجة الحرارة التي يصبح عندها المقدار $\omega_c\tau \sim 1$ تحت تأثير مجال مغناطيسي $B = 10\ Tesla$. ($\omega_c = \frac{eB}{m}$).

2- احسب درجة حرارة فيرمي T_F لسائل الهيليوم (^3He) إذا كانت كثافة السائل تساوي $81\ kgm^{-3}$.

3- احسب الطول الموجي للإلكترون الذي طاقته تساوي طاقة فيرمي ϵ_F. وإذا كان هذا الطول الموجي يساوي $\lambda_F = 0.46\times10^{-9}\ m$ فجد درجة حرارة فيرمي T_F.

4- احسب المتجه الموجي k_F للإلكترون عند طاقة فيرمي لفلز الصوديوم ($\frac{N}{V} = 2.5\times10^{28}\ m^{-3}$). ثم احسب النسبة بين k_F ونصف قطر أكبر كرة يمكن رسمها داخل منطقة برلوان الأولى ($a = 4.2\ \AA$).

الفصل السادس
الإلكترونات تحت تأثير الجهد الدوري المنتظم

الفصل السادس
الإلكترونات تحت تأثير الجهد الدوري المنتظم

لقد استطاع نموذج سمرفيلد للغاز الإلكتروني الحر أن يُفسر بنجاح بعض الخواص التوصيلية والحرارية للفلزات، ولكنه أخفق في تفسير بعض الجوانب من هذه الخواص، وأخفق في تفسير خواص فيزيائية أخرى للفلزات وغيرها من المواد الصلبة. وعلى سبيل المثال فلا يعطي هذا النموذج تفسيرًا شافيًا لظاهرة هول، ولا لكثير من الخواص الضوئية، وتتعارض نتائجه مع ظاهرة مقاومة الفلزات للتيار الكهربائي وه ي تحت تأثير مجال مغناطيسي (magnetoresistance)، كما أنه لا يوضح لماذا تكون بعض المواد جيدة التوصيل، وأُخرى شبه موصلة، وبعضها يكون عازلاً. ولماذا تكون بعض العناصر غير فلزية؟ ولماذا يكون الكربون عازلاً وهو على هيئة الماس، وموصلاً وهو على هيئة الجرافيت؟ وهل إلكترونات التكافؤ فقط هي النواقل الموصلة للتيار؟ ولماذا يكون تكافؤ بعض العناصر أحاديًا وثنائيًا، أو ثنائيًا وثلاثيًا في آن واحد؟

وحتى نحرز مزيدًا من التقدم في فهم الخواص الفيزيائية للمواد الصلبة، لابد من إحداث بعض التعديلات على نموذج الغاز الإلكتروني الحر حيث سنرى بأن مستويات الطاقة والحالات الممكنة للإلكترونات في حركتها داخل الجسم الصلب تشكل ما يسمى بشرائط الطاقة (Energy bands)، وتفصلها عن بعضها البعض مناطق تمتنع فيها الحلول (لا يوجد فيها حالات ممكنة للإلكترونات) وتسمى فجوات الطاقة (Energy gaps).

1–6 الجهد الدوري (*Periodic Potential*)

سيكون التعديل الأول على نموذج الغاز الإلكتروني الحر هو أن الإلكترونات ليست حرة (أي أن $V(r)\neq 0$)، بل هي تتحرك تحت تأثير جهد كهربائي دوري منتظم وهو الجهد الأيوني الناتج عن الأيونات الموجبة والمرتبة بشكل دوري، كل منها موجود في نقطة من نقاط الشبيكة البلورية. ولو نظرنا إلى خط واحد من هذه الأيونات في اتجاه واحد (اتجاه x مثلاً)، فإن هذا الجهد الدوري يكون على النحو المبين في الشكل (5.1):

وبناء على ذلك فإن المسافة الدورية لهذا الجهد هي نفس المسافة للشبيكة الدورية (a)، أي أن $V(r+R)=V(r)$.

وفي بعد واحد

$$V(x+na)=V(x) \quad\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.1)$$

حيث n عدد صحيح.

وحيث أن هذه المسافة الدورية هي من رتبة (10^{-8} cm) وهي تساوي رتبة الطول الموجي للإلكترون (طول دي برويلي)، فإنه يجب استخدام ميكانيكا الكم في توضيح أثر هذه الدورية المنتظمة على حركة الإلكترونات.

ومن الضروري أن نذكر في البداية بأن هذا التكرار الدوري المنتظم انتظامًا تامًا هو وضع مثالي، وحقيقة الأمر أن هناك شوائب (ذرات أخرى غير ذرات الشبيكة البلورية)، ونقائص (defects) في التركيب البلوري للمواد الصلبة. كما أن الأيونات ليست ساكنة تمامًا في أماكنها بل هي تهتز نتيجة للطاقة الحرارية مولدة الفونونات. ومع أهمية هذه النقائص والشوائب الموجودة داخل البلورة، إلا أننا

سوف نعتمد الوضع المثالي التام الإنتظام في معالجة أثر الجهد الدوري على حركة الإلكترونات، ثم تتم معالجة هذه النقائص فيما بعد على هيئة زعزعة طفيفة (perturbation) على النظام المثالي.

أما التقريب الثاني في المعالجة فهو تقليص المسألة من معالجة نظام مؤلف من عدد كبير من الإلكترونات إلى معالجة الإلكترون الواحد (one electron approximation). وذلك بأن نفترض بأن الجهد الدوري $V(x)$ هو محصلة تفاعل الإلكترون مع جميع الإلكترونات الأخرى ($\sum \frac{e^2}{r_{ij}}$)، وتفاعل الإلكترون أيضًا مع جميع الأيونات. أي أن هذا التقريب يعني أن نتعامل مع نظام مؤلف من N إلكترونات على أساس أنه يشبه عدد N من نظام يشتمل على إلكترون واحد.

وضمن هذه الصورة التي رسمت لبلورة ذات انتظام دوري تام، وجهد دوري، فإن معادلة شرودنجر لإلكترون واحد في بعد واحد هي:

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right)\psi = E\psi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.2)$$

حيث:

$$V(x+na) = V(x)$$

وسوف نتمكن من الوصول إلى استنتاجات هامة عن حالات الإلكترون، $\psi(x)$ ، والطاقات الممكنة له من حقيقة الدورية المنتظمة وحدها.

ويطلق على هذه الإلكترونات المستقلة التي تخضع لمعادلة شرودنجر (6.2) أسم إلكترونات بلوخ (Bloch electrons) نسبة إلى العالم بلوخ الذي كان أو من عالج هذه المسألة. وعندما يكون الجهد الدوري يساوي صفرًا فإن إلكترونات بلوخ تؤول إلى الإلكترونات "الحرة".

6–2 نظرية بلوخ (*Bloch's Theorem*)

وتنص هذه النظرية على ما يلي: إن الحالات الممكنة للإلكترون (أي حلول معادلة شرودنجر) الذي يتحرك تحت تأثير جهد دوري يمكن اختيارها على هيئة موجة مستوية مضروبة بدالة أخرى لها نفس دورية الشبيكة البلورية، أي أن

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.3)$$

حيث:

$$u_k(x+na) = u_k(x)$$

وعليه فإن:

$$\begin{aligned} \psi(x+na) &= e^{inka}\, e^{ikx}\, u_k(x+na) \\ &= e^{inka}\, \psi(x) \end{aligned} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.4)$$

وسوف نقيم البرهان على صحة هذه النظرية بأسلوبين:

أ– نبدأ بتعريف المؤثر (operator) T على النحو:

$$T\, f(x) = f(x+a) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.5)$$

وبالتالي وحيث أن الهاملتونيون H له خاصية الدورية فإن

$$T\, H\, \psi = H(x+a)\psi(x+a) = H(x) T\, \psi(x)$$

وعليه فإن:

$$(TH - HT)\psi(x) = 0$$

أي أن المؤثر T له خاصية التبادل مع H، ولذا فإنهما يشتركان في نفس الدالة الموجية:

$$\left.\begin{aligned} H\psi = E\psi \\ T\psi = C\psi \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.6)$$

ولو أثرنا بالمؤثر T على الدالة ψ عدداً من المرات N فإن

$$T_N \psi = C^N \psi$$

ولو أخذنا بالشروط الحدية الدورية، بحيث تكون الدالة الموجية عند بداية الخط المؤلف من عدد N من الأيونات تساوي الدالة الموجية عند نهاية الخط، أي أن

$$\psi(x + Na) = \psi(x)$$

وحيث أن:

$$\psi(x+Na) = T_N \psi(x) = C^N \psi(x)$$

فإن :

$$C^N = 1 = e^{2\pi i} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.7)$$

وتكون قيمة C هي أحد الجذور العديدة للواحد، أي

$$n = 0,1,2,\ldots.. \qquad C = e^{\frac{2\pi i}{N}m}$$

وهذه القيم هي القيم الصحيحة (eigenvalues) للمؤثر T. وعليه فإن

$$T\psi(x) = e^{\frac{2\pi i}{N}m} \psi(x) = \psi(x+a) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.8)$$

وانسجامًا مع هذه النتيجة فإنه يجب اختيار $\psi(x)$ بحيث تتحقق هذه العلاقة (6.8)، والاختيار المناسب لذلك هو $\psi(x) = e^{\frac{2\pi i m}{N}\frac{x}{a}} u(x)$ شريطة أن يتحقق شرط الدورية للدالة $u(x)$ ، ويؤدي هذا الاختيار إلى أن:

$$\begin{aligned} \psi(x+a) &= e^{\frac{2\pi i m}{Na}(x+a)} u(x+a) = e^{\frac{2\pi i m}{N}} \cdot e^{\frac{2\pi i m}{Na}x} u(x+a) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.9) \\ &= C\psi(x) \end{aligned}$$

شريطة أن يتحقق شرط الدورية $u(x+a)=u(x)$

ولـو عرفنـا المتجـه المـوجي $k=\frac{2\pi}{Na}m=\frac{2\pi}{L}m$ حيـث $L=Na$ (طـول الشبيكة الخطية) فإن الدالة الموجية $\psi(x)$ تساوي

$$\psi(x)=e^{ikx}u_k(x) \quad \text{.................. (6.10)}$$

وهذا يؤكد صحة نظرية بلوخ.

ولو كانت المعالجة في ثلاثة أبعاد لحصلنا على النتيجة التالية

$$T\psi(r)=\psi(r+R)=e^{i\vec{k}.\vec{R}}\psi(r)$$

حيث $\vec{R}$ هو أحد متجهات الشبيكة العادية $R=n_1\vec{a}_1+n_2\vec{a}_2+n_3\vec{a}_3$

وحيث $\vec{k}$ هو أحد متجهات الشبيكة المقلوبة $k=m_1g_1+m_2g_2+m_3g_3$

والعلاقة بينهما $\vec{g}_i.\vec{a}_j=2\pi\delta_{ij}$

ب- أما الأسلوب الثاني لتأكيد صحة نظرية بلوخ فيعتمد على خاصية الدورية للجهد الكهربائي، وخصائص الحلول الممكنة لمعادلة شرودنجر (6.2).

وانطلاقاً من أن $V(r)=V(r+R)$ وله نفس خاصية الدورية التي تتصف بها الشبيكة، فإنه يمكن نشر $V(r)$ على هيئة متوالية فوريية (Fourier series) على النحو:

$$V(r)=\sum_G V_G e^{i\vec{G}.\vec{r}} \quad \text{.................. (6.11)}$$

حيث $\vec{G}$ هو أحد متجهات الشبيكة المقلوبة، أي

$$G=hg_1+kg_2+lg_3 \qquad \text{h, k, l (أعداد صحيحة)}$$

وبما أن مجموع الأمواج المستوية $\{e^{ik.r}\}$ تشكل مجموعة تامة من الدوال الموجية، فإنه يمكن نشر حلول معادلة شرودنجر $\psi(r)$ على هيئة جمع من هذه الأمواج المستوية، أي

$$\psi(r)=\sum_{k} C_k\, e^{ik.r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (6.12)$$

وبتعويض كل من (6.11)، (6.12) في معادلة شرودنجر (6.2) نحصل على:

$$\sum_{k}\frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_k\, e^{ik.r} + \sum_{k',G} C_{k'}\, V_G\, e^{i(k'+G).r} = E\sum C_k\, e^{ik.r}$$

وبإعادة الترتيب تصبح هذه العلاقة

$$\sum_{k} e^{ik.r}\left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right)C_k + \sum_{G} V_G\, C_{k-G}\ \right] = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (6.13)$$

وهذه نتيجة عامة صحيحة لكل قيمة من قيم r، ولذا فإن المقدار بين القوسين [ ] يجب أن يساوي صفرًا لكل قيمة من قيم k، أي

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right)C_k + \sum_{G} V_G\, C_{k-G} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (6.14)$$

وتمثل هذه المجموعة من المعادلات الجبرية معادلة شرودنجر في فضاء الشبيكة المقلوبة، وهي تربط بين المعاملات C_k في المعادلة (6.12) التي تمثل $\psi(r)$. ويكون الربط بين المعاملات التي تختلف قيمة k فيما بينها بمقدار أحد متجهات الشبيكة المقلوبة، أي أن الارتباط هو بين

$$C_k, C_{k-G}, C_{k-G'}, C_{k-G''}, \ldots$$

وهذا يعني أنه عند تثبيت قيمة k داخل منطقة برلوان الأولى، فإن الحلول الممكنة هي تداخل مجموعة من الأمواج المستوية التي تشتمل على المتجه الموجي k،

وعلى المتجهات الموجية الأخرى التي تقل أو تزيد عن k بمقدار أحد متجهات الشبيكة المقلوبة G. وبناء على ذلك فإن القيم التي يمكن أن يأخذها المتجه k في المعادلة (6.12) هي:

$$k, k-G, k-G', k-G'', \ldots$$

أي أن الدالة الموجية $\psi(r)$ تساوي:

$$\psi_k(r)=\sum_G C_{k-G}\ e^{i(k-G).r}$$

$$\psi_k(r)=e^{ik.r}\sum_G C_{k-G}\ e^{-iG.r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.15)$$

وليست هذه النتيجة إلا دالة بلوخ، ويمكن كتابتها على النحو

$$\psi(r)=e^{ik.r}\,u_k(r) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.16)$$

حيث $u_k(r)=\sum_G C_{k-G}\,e^{-iG.r}$ هي دالة دورية لها نفس دورية الشبيكة لأنها هي متوالية فوريية فوق متجهات الشبيكة المقلوبة. أي أن:

$$u_k(r)=u_k(\vec{r}+\vec{R})$$

أما قيم المتجه k فهي تساوي (استنادًا للشروط الحدية):

$$k_x=0,\pm\frac{2\pi}{L},\pm\frac{4\pi}{L},\ldots\frac{2\pi}{L}n_x$$

$$k_y=0,\pm\frac{2\pi}{L},\pm\frac{4\pi}{L},\ldots\frac{2\pi}{L}n_y$$

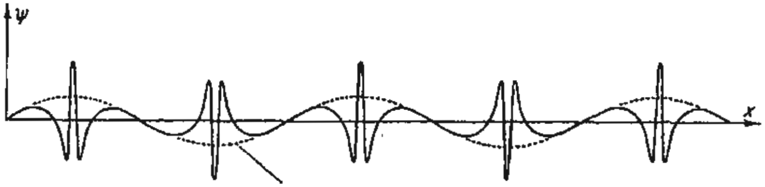
$$k_z=0,\pm\frac{2\pi}{L},\pm\frac{4\pi}{L},\ldots\frac{2\pi}{L}n_z$$

وبذلك نكون قد بيّنا بأن حلول معادلة شرودنجر للإلكترون الذي يتحرك تحت تأثير جهد دوري هي أمواج مستوية (plane waves) معدّله (modulated) بواسطة دالة دورية $u_k(r)$ ، أي

$$u_k(r) = u_k(r)e^{ik.r}$$

وهذه هي نظرية بلوخ، وتسمى هذه الأمواج المعدلة بأمواج بلوخ.

أي أن الإلكترونات تحت تأثير الجهد الدوري لا تأخذ موضعًا ثابتًا (non–localised)، ويكون احتمال وجودها في حجم d^3r هو $\psi\psi^* d^3r = uu^* d^3r$. (انظر الشكل 6.1).



الشكل (6.1): موجة بلوخ طولها الموجي $\lambda = 2a$ حيث a المسافة بين ذرتين متجاورتين، والموجة معدّلة بالدالة الذرية الدورية.

ومن النتائج الأخرى التي تتبع من هذه الحلول، وبالرجوع إلى (6.15)، أن

$$\psi_{k+G}(r) = \sum_{G'} C_{k+G-G'} e^{-iG'.r} e^{i(k+G).r}$$
$$= \left(\sum_{G''} C_{k-G''} e^{-iG''.r}\right) e^{ik.r} = \psi_k(r) \quad \text{.................. (6.17)}$$

حيث عوضنا:

$$G'' = G' - G$$

أي أن:

$$\psi_{k+G}(r) = \psi_k(r) \quad \text{.................... (6.18)}$$

أي أن أمواج بلوخ التي تختلف المتجهات الموجية لها بمقدار أحد متجهات الشبيكة المقلوبة G هي أمواج متشابهة تمامًا.

كذلك فإن القيم الصحيحة للطاقة عند إحدى قيم k هي:

$$H\psi_k = E(k)\psi_k \quad \text{..................} \quad (6.19)$$

وأيضًا:

$$H\psi_{k+G} = E(k+G)\psi_{k+G}$$

وعليه فإن:

$$H\psi_k = E(k+G)\psi_k \quad \text{..................} \quad (6.20)$$

وبمقارنة (6.19) مع (6.20) نحصل على:

$$E(k) = E(k+G) \quad \text{..................} \quad (6.21)$$

أي أن القيم الممكنة للطاقة تتكرر بشكل دوري منتظم، كلما تغير المتجة الموجي k بمقدار G (أي أحد متجهات الشبيكة المقلوبة).

وحيث ان كلاً من الدالة الموجية $\psi_k(r)$ ، والطاقة $E(k)$ هو دالة دورية تتكرر بانتظام، فإنه يكفي أن نجد هذه الحلول لجميع قيم k داخل منطقة برلوان الأولى، وذلك لأنها تتكرر بانتظام في فضاء الشبيكة المقلوبة داخل مناطق برلوان الأخرى. ومن المعروف أن أي متجه موجي k' يقع خارج منطقة برلوان الأولى يمكن ارجاعه إلى هذه المنطقة بإضافة أحد متجهات الشبيكة المقلوبة، أي

$$k' \pm G = k$$

حيث تقع k داخل منطقة برلوان الأولى.

6–3 شرائط الطاقة

لقد رأينا عند حل معادلة شرودنجر أن هناك حلولاً كثيرة لكل قيمة من قيم k ، مما يوجب إضافة رمز آخر للدالة الموجية لتمييز هذه الحلول، أي أن:

$$\psi_k(r) \rightarrow \psi_{nk}(r)$$

كما يرمز للطاقة:

$$E(k) \rightarrow E_n(k)$$

وبذلك نرى بأن مستويات الطاقة للإلكترون توصف بواسطة مجموعة من الدوال المستمرة $E_n(k)$ ، وضمن المستوى الواحد تتغير الطاقة بشكل مستمر مع تغير k.

ولتوضيح هذه الحلول نعوض دالة بلوخ في معادلة شرودنجر:

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r))\psi = 0$$

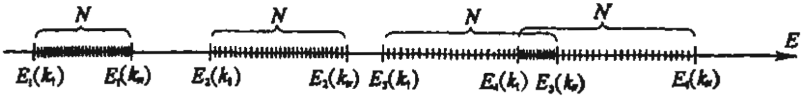
فنحصل على:

$$\nabla^2 u + 2i(k.\nabla_r)u + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - V(r)\right)u = 0 \qquad (6.22)$$

ولما كانت قيم k عديدة جدًا (عددها N)، فإن لدينا نفس العدد من المعادلات من النوع (6.22) واحدة لكل قيمة من قيم k. وكل واحدة من هذه المعادلات (6.22) تعطينا عددًا من القيم المكممة للطاقة $E_n(k)$ حيث يرمز n إلى هذا العدد من قيم الطاقة.

وحيث أن قيم k متقاربة جدًا فإنها تعتبر كأنها قيم شبه مستمرة لأن N عدد كبير جدًا ($k = \frac{2\pi}{Na} m$). ويتضح أن لكل قيمة من قيم n يوجد عدد N من قيم E ،

أي $E_n(k)$ ، وهذه قيم متقاربة جدًا ، أي أن كل قيمة من قيم n تمثل شريطًا متصلاً من قيم الطاقة يمتد فوق المسافة $E_n(k_1) \rightarrow E_n(k_N)$ كما يظهر في الشكل (6.2).



شكل (6.2) قيم الطاقة الممكنة ضمن كل شريط من شرائط الطاقة.

وبناء على ما تقدم فإن طيف الطاقات الممكنة يتألف من شرائط طاقية (energy bands) يرمز لكل منها برمز n ، وضمن الشريط الواحد يوجد عدد N من الدوال الموجية ونفس العدد من قيم E ، أي أن E تتغير مع تغير k ضمن الشريط الواحد $E_n(k)$. وهذا التغير تغير مستمر لأن قيم k متقاربة جدًا.

وتكون هذه الشرائط مرتبة على المحور الطاقي بحيث تنفصل عن بعضها البعض بفجوات (energy gaps)، وقد تتطابق بعض منها تطابقًا جزئيًا (انظر الشكل 6.2). وهذه الفجوات الطاقية هي مناطق في الفضاء k تمتنع فيها الحلول، أي لا يمكن أن تحل فيها الإلكترونات.

وبالرجوع إلى المعادلة (6.22) نستطيع الحصول على معلومات إضافية عن $E_n(k)$. فلو اخذنا النظير المركب (complex conjugate) لهذه المعادلة:

$$\nabla^2 u^* - 2i(k.\nabla)u^* + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - V(r)\right)u^* = 0$$

فإنا نحصل على نفس النتيجة لو عوضنا (k−) بدلاً من (k) في المعادلة (6.22).

أي أن

$$u^*_{n,k} = u_{n,-k} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \ (6.23)$$

ولما كانت قيمة الطاقة $E_n(k)$ هي نفسها لكل من (u_{nk} , u_{nk}^*) فإنا نحصل على العلاقة التالية

$$E_n(k) = E_n(-k) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6.24)$$

أي أن $E_n(k)$ هي دالة زوجية (even) بالنسبة للمتغير k. وعليه فإن الدالتين $\psi_{n,-k}$ ، ψ_{nk} لهما نفس قيمة $E_n(k)$ ، وبالتالي فإن المستوى $E_n(k)$ هو مستوى متشعب من الدرجة الثانية.

ومن العلاقة السابقة فإن:

$$\frac{dE_n(k)}{dk} = -\frac{dE_n(-k)}{dk} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6.25)$$

وعند k = 0 فإن:

$$\frac{dE_n(0)}{dk} = -\frac{dE_n(0)}{dk}$$

أي أن:

$$\frac{dE_n(0)}{dk} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6.26)$$

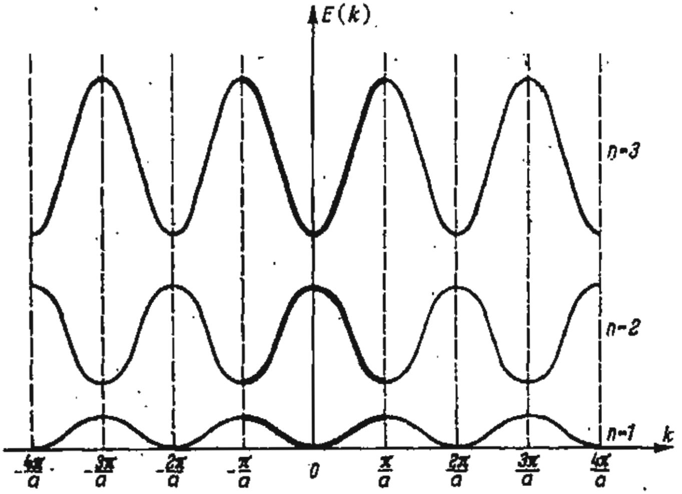
كذلك فعند حافة منطقة برلوان الأولى $k = \pm\frac{\pi}{a}$ في بعد واحد:

$$\frac{dE_n(-\pi/a)}{dk} = -\frac{dE_n(\pi/a)}{dk}.$$

أي أن:

$$\frac{dE_n(\pm\pi/a)}{dk} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6.27)$$

وفي العادة لا توجد نهايات عظمى أو صغرى داخل الشريط، ويمثل الشكل (6.3) وصفاً لشكل المنحنى $E_n(k)$.



شكل (6.3): توضيح الصفة الدورية للدالة $E_n(k)$

4-6 الحلول الموجية لمعادلة شرودنجر

لقد حصلنا، عند تعويض دالة بلوخ، في معادلة شرودنجر على المعادلة الأساسية (6.14):

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right)C_k + \sum_G V_G\, C_{k-G} = 0$$

وقد حلّت هذه المجموعة الكبيرة من المعادلات الجبرية محل معادلة شرودنجر التفاضلية. وتربط هذه المجموعة -كما أشرنا سابقاً- بين المعاملات $C_k, C_{k-G}, C_{k-G'}, C_{k-G''}$. ومن المعروف بأن قيمة V_G تنخفض بشكل سريع مع زيادة مقدار G ويتناسب هذا الإنخفاض مع $\frac{1}{G^2}$ في حالة الجهد الكولمي (Coulomb Potential). وبناء على ذلك فسوف نأخذ فقط اقصر متجه من المتجهات G ، ويكون الجهد الدوري على النحو:

$$V = V_\circ + V_G e^{iGx} + V_{-G} e^{-iGx} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.28)$$

كما نختار $V_\circ = 0$ ، وعليه فإن طاقة الوضع الكهربائية $V(x)$ تكون دالة حقيقية $V = 2V_G \cos Gx$.

أي أن دالة فوريية للجهد الكهربائي تشتمل على عنصر واحد $V_g = V_{-g}$ حيث g هي اقصر متجه من متجهات الشبيكة المقلوبة. ولو أخذنا الشبيكة في بعد واحد فإن $g = \frac{2\pi}{a}$.

وضمن حدود هذا التقريب للجهد الكهربائي، فإنا نحتاج إلى أخذ معادلتين فقط من مجموعة المعادلات (6.14).

ومن المعادلة (6.14) وبعد أن نأخذ حدًا واحدًا من الحدود داخل $\sum$ نجد أن

$$C_k = \frac{V_G C_{k-G} + \ldots}{\left(E - \hbar^2 k^2 / 2m\right)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.29)$$

كذلك فإن:

$$C_{k-G} = \frac{\sum V_{G'} C_{k-G-G'}}{E - \frac{\hbar^2 (k-G)^2}{2m}} = \frac{\sum V_{G'-G} C_{k-G'}}{E - \frac{\hbar^2}{2m}(k-G)^2}$$

$$= \frac{V_{-G}\ C_k + \ldots}{E - \frac{\hbar^2}{2m}(k-G)^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.30)$$

ومن الواضح أن قيمة المعامل C_{k-G} تكون اكبر ما يمكن عندما يقترب المقام في المعادلة (6.30) من الصفر، ويحصل ذلك عندما $k^2 = \left|\vec{k} - \vec{G}\right|^2$ أي عند حدود منطقة برلوان الأولى. أي أن اعظم أثر للجهد الدوري على طاقة الإلكترونات يحصل عند حدود منطقة برلوان الأولى. كما أن قيمة C_k تكون مساوية تقريبًا لقيمة C_{k-G} كما يتضح من المعادلة (6.29).

وعند حدود منطقة برلوان الأولى نحتاج إلى معادلتين من مجموعة (6.14) وهما:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}-E\right)C_k+V_G\,C_{k-G}=0\\ \left(\frac{\hbar^2(k-G)^2}{2m}-E\right)C_{k-G}+V_{-G}\,C_k=0\end{aligned}\right\}\quad\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (6.31)$$

وللحصول على حلول مقبولة لهاتين المعادلتين نضع المحدد | | يساوي صفرًا، أي:

$$\begin{vmatrix}\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}-E\right) & V_G\\ V_{-G} & \left(\frac{\hbar^2(k-G)^2}{2m}-E\right)\end{vmatrix}=0\quad\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (6.32)$$

ولو رمزنا لكل من:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}=E_k^\circ$$

$$\frac{\hbar^2}{2m}(k-G)^2=E_{k-G}^\circ$$

لحصلنا، بعد فكّ المحدد، على المعادلة:

$$E^2-E\left(E_k^\circ+E_{k-G}^\circ\right)+E_k^\circ\,E_{k-G}^\circ-|V_G|^2=0$$

أي أن جذري المعادلة هما:

$$\begin{aligned}E_\pm&=\frac{1}{2}\left(E_k^\circ+E_{k-G}^\circ\right)\pm\frac{1}{2}\left[\left(E_k^\circ+E_{k-G}^\circ\right)^2-4E_k^\circ\,E_{k-G}^\circ+4|V_G|^2\right]^{1/2}\\&=\frac{1}{2}\left(E_k^\circ+E_{k-G}^\circ\right)\pm\frac{1}{2}\left[\left(E_k^\circ-E_{k-G}^\circ\right)^2+4|V_G|^2\right]^{1/2}\end{aligned}$$

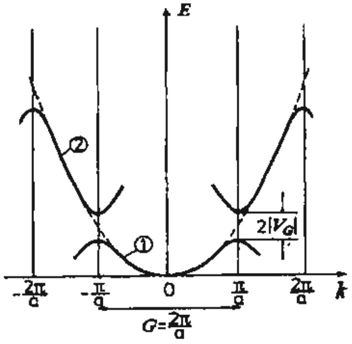
وحيث أن $E^{\circ}_{k-G} = E^{\circ}_{k}$ (انظر المعادلة 6.22) فإن:

$$E_{\pm} = E^{\circ}_{k} \pm |V_G| \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.33)$$

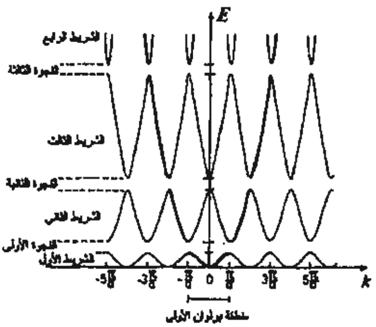
وعليه فإن فجوة الطاقة بين الجذرين ΔE تساوي

$$\Delta E = E_{+} - E_{-} = 2|V_G| \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.34)$$

ويبين الشكل (6.4) هذه الفجوة عند حدود منطقة برلوان في حالة الشبيكة في بعد واحد، كما يبين الشكل (6.5) الفرق بين طاقة الإلكترونات الحرة (استمرارية $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$)، والشرائط الدورية لطاقة هذه الإلكترونات والفجوات بينها تحت تأثير الجهد الدوري.



شكل (6.4): حصول الفجوة الطاقية عند حدود منطقة برلوان ($\pm\frac{\pi}{a}$)، وانقطاع المنحنى المستمر لطاقة الإلكترون الحر.



شكل (6.5) منحنيات الطاقة $E(k)$ على امتداد مناطق برلوان والفجوات الطاقية بينها

ويرتبط وجود هذه الفجوات الطاقية في طيف الطاقة الإلكتروني ارتباطاً وثيقاً مع الخصائص الدورية للشبيكة. وتؤدي هذه الخصائص الدورية إلى حصول انعكاسات للأمواج التي تمثل الإلكترونات عند حدود منطقة برلوان الأولى بموجب

قانون براغ، وهذه الانعكاسات هي ميزة بارزة لانتشار الأمواج في الأوساط البلورية كما مر معنا سابقاً عند دراسة انتشار وانعكاس أشعة اكس في البلورات. ويحصل الانعكاس حسب قانون براغ عندما $(k+G)^2 = k^2$ ، أي عندما

$$k = \pm\frac{1}{2}G = \pm m\frac{\pi}{a}$$

وذلك لأن $G = \frac{2\pi}{a}m$ في بعد واحد. ويحصل الانعكاس الأول عند $k = \pm\frac{\pi}{a}$.

كما تحصل انعكاسات أخرى وفجوات أخرى عند قيم m الأخرى. ونتيجة لهذا الانعكاس فإن الدالة الموجية عند $k = \pm\frac{\pi}{a}$ ليست امواجًا مسافرة $e^{\pm i\frac{\pi}{a}x}$ ، بل هي أمواج موقوفة نشأت عن تداخل أمواج متكافئة بعضها يسير نحو اليمين والبعض الآخر يسير نحو اليسار، وذلك لأن انعكاس براغ يؤدي إلى تغيير اتجاه سير الموجة في اتجاه معاكس لاتجاهها الأول. ويمكن وصف هذه الأمواج الموقوفة من جمع الأمواج المسافرة في الاتجاهين، أي

$$\left.\begin{aligned} \psi_+ &= e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} = 2\cos\frac{\pi}{a}x \\ \psi_- &= e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} = 2i\sin\frac{\pi}{a}x \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.35)$$

أي أنها مؤلفة من جزئين متساويين من أمواج مسافرة إلى اليمين وأخرى مسافرة إلى اليسار. وبالمقارنة مع الأمواج المسافرة e^{ikx} فإن الكثافة الاحتمالية لوجود الجسيم $|\psi|^2$ في الأمواج الموقوفة تختلف عنها للأمواج المسافرة. وهذه الكثافة الاحتمالية تساوي $|\psi|^2 = e^{ikx}.e^{-ikx} = 1$ للأمواج المسافرة أي هي ثابتة المقدار. أما للأمواج الموقوفة فهي ليست ثابتة، بل هي تساوي

$$|\psi_+|^2 \approx \cos^2\frac{\pi}{a}x$$

أي أن الدالة ψ_+ تجعل هذه الكثافة الاحتمالية للإلكترونات اعظم ما يمكن عند مواضع الأيونات الموجبة $x = 0, a, 2a, ...$. أما الدالة الأخرى ψ_- للأمواج الموقوفة فتجعل الكثافة الاحتمالية للإلكترونات

$$|\psi_-| \approx \sin^2 \frac{\pi}{a} x$$

أي أن هذه الكثافة تكون اعظم ما يمكن عند منتصف المسافة بين الأيونات الموجبة $x = \frac{a}{2}, \frac{3a}{2}, ...$. وبسبب هذا الاختلاف في توزيع الشحنات الكهربائية بين الدالتين فإن طاقة الوضع الكهربائية للدالة ψ_+ تكون اقل منها للدالة ψ_- ، وهذا الفرق في طاقة الوضع بين الدالتين ψ_+, ψ_- هو الذي يوجد الفجوات (energy gaps) في طيف الطاقة للإلكترونات.

ويمكن حساب مقدار هذه الفجوة الطاقية باستخدام نظرية الزعزعة من الرتبة الأولى $\Delta E = \int \psi^* V \psi \, dx$. ومن الدوال الموجية عند حدود منطقة برلوان الأولى (6.35) فإن الدوال المعدلة فوق المسافة "a" هي

$$\psi_+ = \sqrt{2} \cos \frac{\pi}{a} x \qquad , \qquad \psi_- = \sqrt{2} \sin \frac{\pi}{a} x$$

كذلك فإن الجهد الدوري للبلورة يساوي $V = 2V_G \cos \frac{2\pi}{a} x$ (انظر 6.28)

وبناء على ذلك فإن الفرق في طاقة الوضع بين الدالتين ψ_+, ψ_- يساوي

$$E_g = \Delta E = \int_0^1 4V_G \cos \frac{2\pi}{a} x \left(\cos^2 \frac{\pi}{a} x - \sin^2 \frac{\pi}{a} x \right) dx$$

$$E_g = 2V_G \quad .... (6.36)$$

وهذه هي الفجوة الأولى عند الانعكاس الأول (عند $k = \pm \frac{\pi}{a}$). ويحصل مثل ذلك ايضًا عند الانعكاسات الأخرى(الثاني، والثالث، ....) عندما $k = \pm m \frac{\pi}{a}$ حيث m

.... ,1,2,3,4 = ، أي أن هناك فجوات أخرى في طاقة الإلكترونات عند حدود مناطق برلوان الأخرى (انظر الشكل 6.5).

ومن ذلك نرى بأن منحنى طاقة الإلكترونات الحرة المستمر ($E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$) وهو على هيئة قطع ناقص؟ (parabola) قد تقطّع (تحت تأثير الجهد الدوري $V(r)$) إلى اجزاء منفصلة عن بعضها البعض، كل جزء منها يشكل شريطاً من شرائط قيم الطاقة الممكنة للإلكترونات، بينما المناطق الفاصلة بين هذه الشرائط هي الفجوات الطاقية التي تتلاشى فيها الحلول ولا يمكن للإلكترونات أن تتواجد فيها. ويمكن أن نصف هذه الشرائط الطاقية بشكل تقريبي باستخدام دوال بلوخ (دالة أو أثنتين). وكما رأينا فإن الدالة الموجية بالقرب من حدود منطقة برلوان الأولى ($\pm\frac{\pi}{a}$) تساوي تقريبًا :

$$\psi_k(x)=C_k\,e^{ikx}+C_{k-G}\,e^{i(k-G)x}$$

وعند $k=\pm\frac{\pi}{a}$ فإن $C_{k-G}=C_k$ انظر (6.30)، وعليه فإن الدالة الموجية

$$\psi_k(x)=C_k\left[e^{i\frac{\pi}{a}x}\pm e^{-i\frac{\pi}{a}x}\right]$$

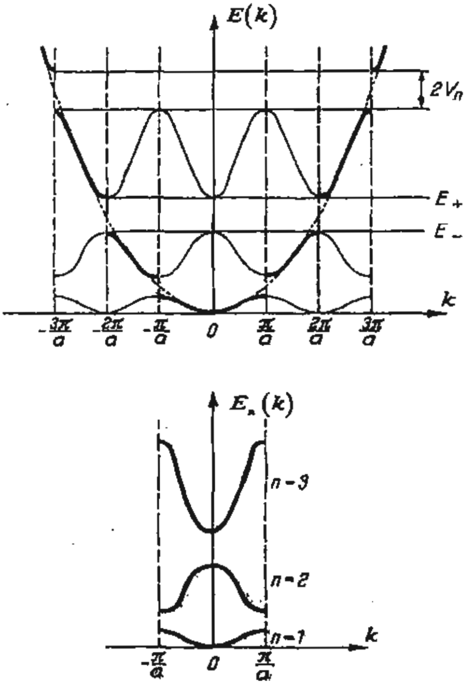
وهذه دالة موجية لأمواج موقوفة، كما بينا قبل قليل.

وضمن هذه الصورة لشرائط الطاقة للبلورة في بعد واحد فإن $E_n(k)$ هي دالة دورية، وتقع الدالة $E_1(k)$ ضمن منطقة برلوان الأولى، والدالة $E_2(k)$ ضمن منطقة برلوان الثانية، والدالة $E_n(k)$ ضمن منطقة برلوان(n). وتسمى هذه الطريقة في تمثيل $E_n(k)$ بطريقة المناطق الممتدة (extended zone)، ويمكن نقل أجزاء $E_2(k)$ مثلاً الموجودة في منطقة برلوان الثانية إلى منطقة برلوان الأولى بإضافة $\pm\vec{G}$ للمتجه $\vec{k}$ ، وكذلك يمكن نقل أي من $E_n(k)$ إلى المنطقة الأولى بإضافة عدد صحيح من

$\vec{G}$ ، وبالتالي تصبح جميع الشرائط ممثلة داخل منطقة برلوان الأولى، وتسمى هذه الطريقة في تمثيل $E_n(k)$ بطريقة تقليص المناطق (Reduced zone). وتجعلُ هذه الطريقة الدالة $E_n(k)$ متعددة القيم، أي أن E_n تأخذ قيمًا متعددة لكل قيمة من قيم k، فلو أخذنا $k=k_0$ مثلاً فإن E تأخذ القيم:

$$E_1(k_0), E_2(k_0), E_3(k_0).....E_n(k_0)$$

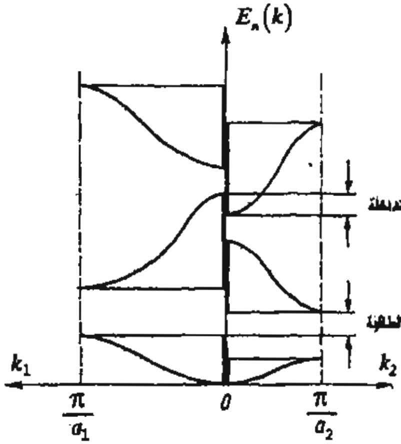
كل منها في شريط مختلف، ولا بد من الإشارة إلى الشريط المعين برمزه المخصص له "n". (انظر الشكل 6.6).



شكل (6.6): $E(k)$ على امتداد مناطق برلوان.

$E_n(k)$ ضمن منطقة برلوان الأولى (تقليص المناطق).

وفي حالة البلورات في بعدين أو في ثلاثة أبعاد، فإن الطاقة $E_n(k)$ لا تعتمد فقط على قيمة k بل تعتمد أيضًا على اتجاه $\vec{k}$. وفي كل اتجاه من اتجاهات $\vec{k}$ نحصل على صورة مشابهة لما في الشكل (6.7)، ولكن شرائط الطاقة والفجوات بينها تختلف من اتجاه لآخر، كما أن المسافة الدورية قد تختلف من اتجاه إلى آخر. ويؤدي هذا الاختلاف إلى تطابق جزئي فيما بين الشرائط في الاتجاهات المختلفة (انظر الشكل 6.7). كما يؤدي ذلك إلى تساوي قيم الطاقة في الشرائط المتتالية عند قيم مختلفة للمتجه k، وفي هذه الحالة يمكن للألكترون أن ينتقل من شريط إلى آخر أعلى منه بمجرد تغيير اتجاهه دون حاجة إلى اعطائه طاقة إضافية.



شكل (6.7): $E_n(k)$ باتجاهات مختلفة للمتجه الموجي (k).

6–5 عدد الحالات في الشريط الواحد

لقد رأينا في حالة البلورة الخطية في بعد واحد، بأن المتجه الموجي k يأخذ القيم التالية:

$$k = 0, \frac{2\pi}{L}, \frac{4\pi}{L}, ... \frac{2\pi}{L} m$$

حيث L طول البلورة وهو يساوي $L = Na$ حيث "a" المسافة الدورية، N عدد الذرات (وذلك بسبب تطبيق الشروط الحدّية الدورية). وعليه فإن عدد قيم k الممكنة ضمن منطقة برلوان الأولى يساوي N، وذلك لأن

$$0 \le m \le N$$

أو:

$$-\frac{N}{2} \le m \le \frac{N}{2}$$

وعدد هذه النقاط (وكل نقطة تمثل قيمة واحدة من قيم k) يساوي N، وهذا العدد يساوي ايضًا عدد الخلايا الأولية لهذه البلورة. أي ان **كل خلية اولية واحدة في البلورة تساهم بقيمة واحدة تمامًا من قيم k المستقلة**، وتنطبق هذه النتيجة على كل شريط من شرائط الطاقة.

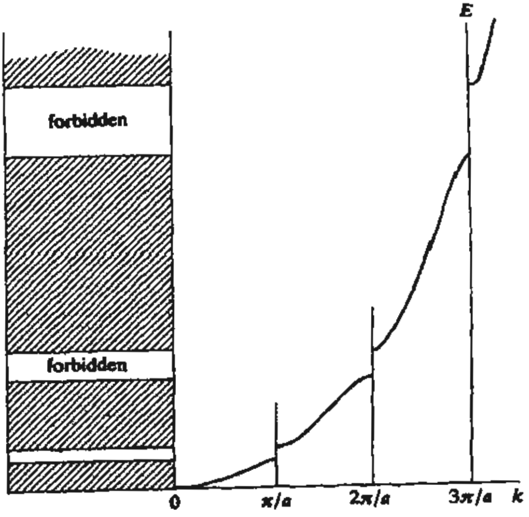
ومع أننا حصلنا على هذه النتيجة لبلورة في بعد واحد، إلا أنها نتيجة عامة تنطبق ايضًا للبلورات في ثلاثة ابعاد. ولواخذنا الزخم الاسبيني (spin) للإلكترون في الاعتبار لكان عدد الحالات الممكنة التي يمكن أن تحل فيها الإلكترونات ضمن الشريط الواحد يساوي 2N.

وعلى سبيل المثال يكون الشريط ممتلئًا بالإلكترونات إذا كانت الخلية الأولية تشتمل على ذرة واحدة ثنائية التكافؤ (تعطى إلكترونين)، أما أذا كانت الذرة أحادية التكافؤ فإن الشريط يكون ممتلئًا إلى النصف بالإلكترونات. ويسمى أعلى شريط طاقي مملوء بالإلكترونات بشريط التكافؤ (Valence band). أما الشريط الذي يلي شريط التكافؤ فيمكن أن يكون فارغًا من الإلكترونات أو مملوءًا بشكل جزئي، ويسمى بشريط التوصيل (Conduction band).

وعندما يكون شريط التكافؤ مملوءًا بالإلكترونات وشريط التوصيل فارغًا فإن البلورة تكون عازلة، وذلك لأن هناك فجوةً طاقية تفصلهما، فلا يمكن لمجال

كهربائي عادي أن يجعل الإلكترون في شريط التكافؤ يكتسب طاقة كافية ليقفز فوق الفجوة منتقلاً إلى شريط التوصيل. كما لا يمكن للإلكترون أن يتحرك داخل شريط التكافؤ لأن جميع الحالات داخله مشغولة بالإلكترونات. لاحظ أن هذه الصورة تختلف عما كان عليه الوضع في حالة نموذج الإلكترونات الحرة.

مما تقدم فإننا نتوقع أن تكون البلورة عازلة إذا كان عدد إلكترونات التكافؤ في الخلية الأولية عددًا زوجيًا، إلا إذا حصل تطابق جزئي بين الشريطين فيكون لدينا شريطان يحتوي كل منهما على جزء من الإلكترونات. وعندئذ تتوفر الحالات الفارغة التي يمكن أن تنتقل إليها الإلكترونات تحت تأثير قوة خارجية، وبالتالي فإن البلورة تكون فلزًا موصلاً أو فلزًا شبه موصل(Semi metal) حسب درجة التطابق بين الشريطين. ويمثل الشكل (6.8) رسمًا توضيحيًا لشرائط الطاقة والفجوات بينها لأنواع البلورات الصلبة الموصلة وغير الموصلة.

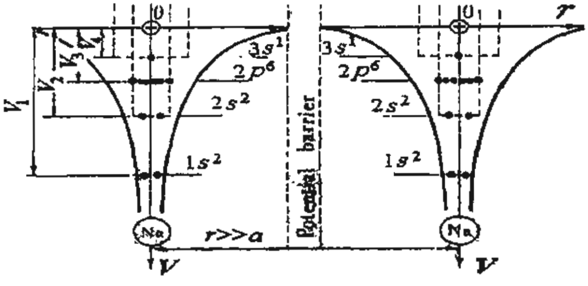


شكل (6.8): شرائط الطاقة وانقطاع $E(k)$ عند حدود مناطق برلوان. لاحظ أن اتساع الشريط يزداد مع زيادة طاقة الشريط.

6–6 طريقة الارتباط الشديد (*Tight–binding*) للإلكترونات مع الذرات

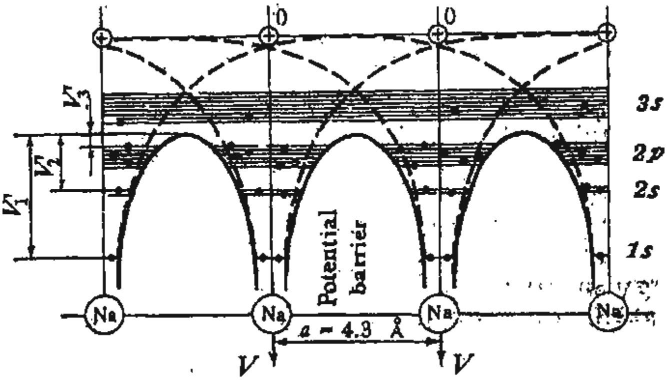
عالجنا في البند السابق أثر الجهد الدوري المنتظم على طيف الطاقة للإلكترونات "شبه الحرة" –إلكترونات التكافؤ–، ووجدنا أن هذا الأثر يؤدي إلى أن يصبح طيف الطاقة متقطعًا ومؤلفًا من شرائط طاقية تفصلها عن بعضها البعض فجوات. ولكن المعالجة لم تبين كيف تشارك الإلكترونات الداخلية في الذرة والتي تبقى مرتبطة ارتباطًا قويًا مع الذرة وموجودة في مستوياتها الذرية المعروفة 1s, 2s 2p, 3s 3p 3d, ... ومن الواضح أن المعالجة السابقة التي تفترض إلكترونات "شبه حره" وتتحرك تحت تأثير الجهد الدوري $V(r)$ لا تصلح لمعالجة الإلكترونات الداخلية الموجودة في المدارات الدنيا (low–lying levels).

وقبل المعالجة الرياضية الدقيقة، نقدم وصفًا تقريبيًا لما يحصل عندما تتقارب الذرات مكونة الجسم الصلب. ولو أخذنا على سبيل المثال مادة الصوديوم وهي ليست في حالة الصلابة بعد، فإن الذرات تكون متباعدة والمسافة بينها (r>>a) أكبر كثيرًا من المسافة الدورية في البلورة (a). وتكون الإلكترونات موجودة في كل ذرة في مداراتها المعروفة ($1s^2$, $2s^2$ $2p^6$, $3s^1$) ولا يوجد أي نوع من التفاعل بين الذرات، إذ يفصلها عن بعضها البعض حاجز واسع ومرتفع من الجهد (potential barrier). ويمنع هذا الحاجز الإلكترونات من النفاذ من خلاله والانتقال بين الذرات (انظر الشكل 6.9).



شكل (6.9): مستويات الطاقة لذرات الصوديوم عندما تكون بعيدة عن بعضها البعض (r >> a).

وعندما نضغط المادة تدريجيًا تتقارب الذرات حتى تصبح المسافة بينها تساوي "a" مكونة البلورة الصلبة، كما يزداد التفاعل بينها ونرى أن حاجز الجهد بين الذرات يقل ارتفاعه ويقل اتساعه. ويصبح اتساع هذا الحاجز مساويًا للمسافة الدورية للشبيكة "a"، كما أن الارتفاع يقل إلى درجة أن المستوى الذري 3s يقع فوق الحاجز مما يجعل الإلكترون في المستوى 3s حرًا، ويكون التطابق بين هذه الإلكترونات (3s) من جميع الذرات تطابقًا تامًا بحيث تشكل جمعًا يسمى بالغاز الإلكتروني. أنظر الشكل (6.10).



شكل (6.10): شرائط الطاقة لذرات الصوديوم عندما تقترب من بعضها البعض إلى مسافة $a = 4.3 A^{\circ}$. لاحظ أن حاجز الجهد قلّ ارتفاعه وقلّ اتساعه.

ومن النتائج الأخرى للانخفاض الكبير في ارتفاع حاجز الجهد وللنقص في اتساعه أن تصبح الإلكترونات الداخلية (غير إلكترونات التكافؤ) قادرة على الحركة داخل البلورة وذلك بالنفاذ (tunneling) من خلال الحواجز التي تفصل الذرات المجاورة. وكلما كان الحاجز اقل ارتفاعًا واقل اتساعًا ازدادت قدرة هذه الإلكترونات على الحركة والاجتماع معًا. ولو وضعنا طاقة الوضع الكهربائية لهذه الإلكترونات على النحو:

$$V = V_a + \delta V$$

حيث V_a هي طاقة الوضع للإلكترون عند وجوده في ذرة منفردة.

δV هي طاقة الوضع الإضافية نتيجة التفاعل بين الذرات المتجاورة.

فإن مستويات الطاقة في الذرة المنفردة تكون معروفة من خلال حلول معادلة شرودنجر وهي (المستويات) تعتمد على الأعداد الكمية (n, l) اي أن $E_a(n,l)$ حيث n العدد الرئيسي، l العدد المتعلق بالزخم الدوراني.

وفي البلورة التي تتألف من عدد N من الذرات فإنه يوجد من كل مستوى $E_a(n,l)$ من مستويات الطاقة للذرة المنفردة عدد مقداره N، أي أن كل مستوى من مستويات الذرة المنفردة يصبح مستوى متشعبًا (degenerate) من الدرجة N داخل البلورة. ولكن جهد التفاعل الإضافي بين الذرات المتجاورة يؤدي إلى إزالة هذا التشعب، وأن ينفصل المستوى المتشعب إلى عدد كبير جدًا (N) من المستويات المتقاربة جدًا في الطاقة مكونًا ما يسمى (الشريط الطاقي).

فإذا كان مستوى الطاقة $E_a(n,l)$ في الذرة المنفردة متشعبًا من الدرجة (2l+1) فإن الشريط الطاقي في البلورة (والناتج عنه) يحتوي على عدد N(2l+1) من المستويات المتقاربة جدًا. وعليه فإن المستوى s في الذرة يصبح شريطًا يحتوي على N من المستويات وبالتالي على 2N من الإلكترونات. أما المستوى p في الذرة فيصبح شريطًا يحتوي على 3N من المستويات وبالتالي على 6N من الإلكترونات، وهكذا للمستويات الأخرى.

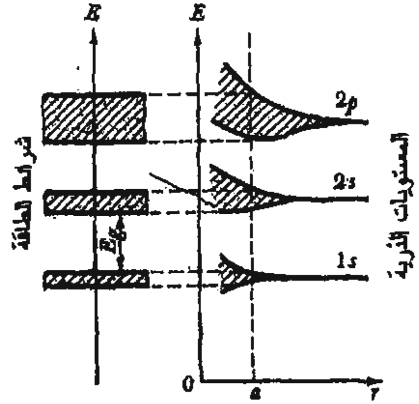
أما المسافة بين المستويات المتقاربة ضمن الشريط الواحد فهي صغيرة جدًا (حوالي 10^{-28} eV)، بحيث يمكن اعتبار الطاقة داخل الشريط دالة مستمرة.

ولما كانت الإلكترونات الداخلية القريبة من نواة الذرة أشد ارتباطًا مع النواة من الإلكترونات البعيدة نسبيًا، فإن تأثرها بجهد الزعزعة "δV" الإضافي يكون

ضئيلاً، ولذا فإن عرض الشريط الطاقي لها يكون قليلاً. أما الإلكترونات البعيدة فإن تأثرها بالجهد δV يكون كبيرًا وبالتالي فإن عرض الشريط الطاقي لها يكون أكثر اتساعًا. ولو رمزنا لعرض الشريط الطاقي بالرمز ΔE فإن:

$$\Delta E(1s) < \Delta E(2s) < \Delta E(2p) < \Delta E(3s) < ....$$

أما الفجوة الطاقية E_g التي تفصل الشريط عن الشريط الذي يليه فإنها تقل كلما ازدادت الطاقة (انظر الشكل 6.11).



شكل (6.11): تكوّن الشرائط في البلورة أبتداءً من المستويات الذرية.

ويحصل في بعض الحالات أن تتطابق بعض الشرائط المتجاورة، ففي بلورة البريليوم مثلاً يتطابق الشريطان 2s, 2p تطابقًا جزئيًا ليتكون شريط مختلط لا يكون امتلاؤه بالإلكترونات تامًا، بل يكون امتلاءًا جزئيًا.

لقد قدمنا صورة وصفيّة لما يحدث للمستويات الذرية في الذرة المنفردة عندما تتقارب الذرات مكونة البلورة الصلبة، وأن هذه المستويات تتجمع على شكل شرائط طاقية تفصلها فجوات. ونود الآن أن نعالج هذه المسألة معالجة رياضية دقيقة لحساب طيف الطاقة لهذه الإلكترونات $E(k)$ وحساب مقدار الفجوة الطاقية بين الشرائط.

ونبدأ هذه المعالجة بأن نفترض بأن حلول معادلة شرودنجر للذرة المنفردة معروفة:

$$H_{\circ}(r-r_n)\phi_l(r-r_n)=E_l\,\phi_l(r-r_n) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (6.37)$$

حيث $H_{\circ}$ هو الهاملتونيون للذرة الموجودة في الموضع $r_n=n_1\vec{a}_1+n_2\vec{a}_2+n_3\vec{a}_3$ وأن $\phi_l(r-r_n)$ هي الدالة الموجية للإلكترون في الذرة وهو في المستوى الذري E_l ، وأن الإلكترون موجود في الموضع $\vec{r}$. والهاملتونيون $H_{\circ}$ يساوي:

$$H_{\circ}=\frac{P^2}{2m}+V_{\circ}(r-r_n)$$

ويمكن وصف أثر الذرات الأخرى المجاورة للذرة "r_n" بافتراض زعزعة إضافية (جهد إضافي) على الهاملتونيون للإلكترون في الذرة r_n.

ولو رمزنا لهذه الزعزعة الإضافية بالرمز $V'(r-r_n)$ فإن الهاملتونيون يصبح:

$$H=H_{\circ}+V'(r-r_n) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (6.38)$$

ويمكن معالجة المسألة باستخدام نظرية الزعزعة في ميكانيكا الكم حيث أن $H_{\circ}>>V'(r-r_n)$. وحيث أن جهد الزعزعة الإضافي ناتج عن أثر الذرات المجاورة للذرة r_n ، فإننا نستطيع أن نكتبه على النحو

$$V'(r-r_n)=\sum_{m\neq n}V_{\circ}(r-r_m) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (6.39)$$

حيث يتم الجمع فوق جميع الذرات (غير الذرة r_n والقريبة منها).

ونحاول الآن ايجاد الحلول لمعادلة شرودنجر

$$H\psi_k(r)=E(k)\psi_k(r) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (6.40)$$

وعند ايجاد الدوال الموجية $\psi_k(r)$ فإنه يمكن ايجاد طاقة الإلكترون من خلال العلاقة

$$E(k)=\frac{\int \psi_k^* H \psi_k \, d^3r}{\int \psi_k^* \psi_k \, d^3r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.41)$$

(وتسمى هذه العلاقة بالطريقة التغييرية variational principle في ميكانيكا الكم)

وللمضي قدمًا في ايجاد الحلول نفترض بأن الدالةالموجية ψ_k يمكن كتابتها بشكل تقريبي على شكل جمع من الدوال الموجية الذرية $\phi_l(r-r_n)$ ، أي:

$$\psi_k=\sum_n C_n \phi_l(r-r_n)$$

وحتى تكون الدالة ψ_k خاضعة لنظرية بلوخ، أي أنها دالة دورية، فيجب أن نختار C_n بحيث نحقق هذا الشرط، وبالتالي فإن $C_n=e^{ik.r_n}$ ، وعندئذ فإن

$$\left.\begin{aligned}\psi_k&=\sum_n e^{ik.r_n}\phi_l(r-r_n)\\ \psi_{k+G}&=\sum e^{ik.r_n}\, e^{iG.r_n}\, \phi_l(r-r_n)=\psi_k\end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.42)$$

ونعود الآن إلى المعادلة (6.41) لحساب $E(k)$ ، فنجد أن

$$\int \psi_k^* \psi_k \, d^3r=\sum_{n,m} e^{ik.(r_n-r_m)}\int \phi_l^*(r-r_m)\phi_l(r-r_n)d^3r \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.43)$$

وحيث أن قيمة $\phi_l(r-r_m)$ تكون كبيرة بالقرب من r_m فقط لأن موضع الإلكترون محدد (localised) فإننا نكتفي في المعادلة (6.43) بالحدود التي تكون فيها m = n، أي أن

$$\int \psi_k^* \psi_k \, d^3r=\sum_n \int \phi_l^*(r-r_n)\phi_l(r-r_n)d^3r=N \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.44)$$

حيث N عدد الذرات في البلورة.

وبالتعويض في المعادلة (6.41)، نجد أن الطاقة $E(k)$ تساوي:

$$E(k) \approx \frac{1}{N}\sum_{n,m} e^{ik.(r_n-r_m)} \int \phi_i^*(r-r_m)[H_o+V]\phi_i(r-r_n)\, d^3r$$

$$\approx \frac{1}{N}\sum_{n,m} e^{ik.(r_n-r_m)} \int \phi_i^*(r-r_m) H_o \phi_i(r-r_n)\, d^3r$$

$$+ \int \phi_i^*(r-r_m) V \phi_i(r-r_n)\, d^3r$$

$$\approx \frac{1}{N}\sum_{n} E_i \int \phi_i^*(r-r_n)\phi_i(r-r_n)\, d^3r$$

$$+ \int \phi_i^*(r-r_n) V \phi_i(r-r_n)\, d^3r$$

$$+ \sum_{n,m} e^{ik.(r_n-r_m)} \int \phi_i^*(r-r_m) V \phi_i(r-r_n)\, d^3r$$

$$= E_i - A_i - B_i \sum_m e^{ik.(r_n-r_m)} \quad \text{..............................} (6.45)$$

حيث تشتمل قيم r_m مواضع اقرب الذرات المجاورة للذرة r_n فقط، وحيث أن:

$$\left.\begin{aligned} A_i &= -\int \phi_i^*(r-r_n)V'\phi(r-r_n)d^3r \\ B_i &= -\int \phi_i^*(r-r_m)V'\phi_i(r-r_n)d^3r \end{aligned}\right\} \quad \text{....................} (6.46)$$

(لاحظ أن التكامل الذي يشتمل على H_o اقتصرنا فيه على اخذ الحدود التي تكون فيها m = n فقط)

وإذا اخذنا اقرب الذرات المجاورة في بلورة مكعبة فإن:

$$(r_n - r_m) = (\pm a,0,0)\ ,\ (0,\pm a,0)\ ,\ (0,0,\pm a)$$

وبالتعويض في المعادلة (6.45) نجد أن الطاقة تساوي

$$E(k) = E_i - A_i - 2B_i(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad \text{.................} (6.47)$$

ويظهر من هذه النتيجة بأن المستوى الذري E_i في الذرة المنفردة يصبح (عند تقارب الذرات مكونة البلورة الصلبة) شريطًا أُزيح مركزه عن المستوى E_i بمقدار A_i ، بينما يتناسب عرضه مع المقدار B_i.

ويمثل مقدار الإزاحة A_i أثر جهد الذرات المجاورة على الإلكترون في الذرة r_n ، وهو مقدار موجب لأن V' سالب.

أما المقدار B_i فهو يمثل قيمة التكامل التبادلي (exchange integral) الذي يعطى احتمالية انتقال الإلكترون من ذرة إلى أخرى بسبب تطابق الدوال الموجية ويعني ذلك أن الإلكترون المرتبط بالذرة r_n يقضي جزءًا من الوقت في الذرة r_m ويتفاعل مع الإلكترونات فيها ، ويؤدي هذا الاختلاط إلى نشوء شريط ضيق من المستويات المتقاربة جدًا. وتزداد هذه الاحتمالية مع ازدياد تطابق الدوال الموجيةوذلك عندما يقل ارتفاع حاجز الجهد بين الذرات ويقل اتساعه كما اسلفنا.

ويتبين من الحسابات بأن $B_i < 0$ للمستويات الذرية من النوع s.

$B_i > 0$ للمستويات الذرية من النوع p.

ويمكن تلخيص نتائج هذه المعالجة بما يلي:

1) لما كانت قيمة cosine تتراوح ما بين ($+1 \rightarrow -1$) فإن قيمة E_i الدنيا تساوي $E_{\min}(k) = E_i - A_i - 6B_i$ ، أما قيمتها العليا فهي تساوي $E_{\max}(k) = E_i - A_i + 6B_i$. وعليه فإن عرض الشريط الطاقي يساوي $12B_i$.

ولو أخذنا قيمًا صغيرة للمتجه $\bar{k}$ حول نقطة ما في منطقة برلوان، فإن الدالة $\cos ka$ يمكن تقريبها على النحو $\cos ka \approx 1 - \frac{(ka)^2}{2}$.

وبالتعويض في معادلة (6.47) للطاقة نحصل على:

$$E(k) \approx E_i - A_i - 6B_i + B_i a^2 k^2$$

$$E(k) = E_{\min} + B_i (ka)^2 \quad \text{..................} \quad (6.48)$$

وتمثل هذه العلاقة كيفية تغير $E(k)$ بالقرب من قاع الشريط (عند k = 0) وذلك للشريط من النوع s.

أما للشريط من النوع p (حيث $B_i > 0$) فإن القيمة العظمى والقيمة الدنيا للطاقة $E(k)$ تساوي:

عند k = 0 $$E_{\max}(k) = E_i - A_i + 6B_i$$

عند $k = \pm\frac{\pi}{a}$ $$E_{\min}(k) = E_i - A_i - 6B_i$$

وبالتالي فإن تغير $E(k)$ بالقرب من قمة الشريط (حول k = 0) يكون على النحو $E(k) = E_{\max}(k) - B_i(ka)^2$ وذلك للشريط من النوع p.

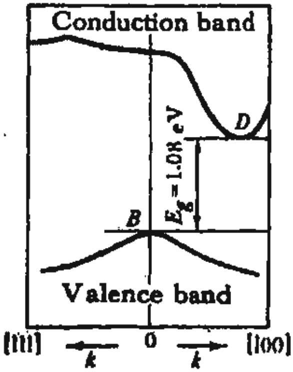
2) إن عرض الشريط الطاقي (ويساوي $12B_i$) يكون أكبر كلما كان التطابق بين الدوال الموجية للذرات كبيرًا. أي أن الشرائط للإلكترونات الداخلية (1s, 2s) تكون ضيقة لأن التفاعل بين دوالها الموجية يكون ضعيفًا بسبب عدم امتداد هذه الدوال لمسافات كبيرة نسبيًا، ويزداد عرض الشريط للإلكترونات في المستويات العليا (2p, 3s, 3p, ...). ويكون عرض الشريط (أو الشرائط) الاعلى كبيرًا لأن الدوال الموجية للإلكترونات في هذه المستويات تمتد فوق مسافة تساوي "a" تقريبًا. وعليه فإن طريقة الربط الشديد لحساب $E(k)$ تصبح غير صالحة أو غير مفيدة.

3) يتم تعبئة الشريط الطاقي بالإلكترونات حسب قاعدة باولي بحيث يستوعب كل مستوى من المستويات المتقاربة في الشريط الواحد اثنين من الإلكترونات. ونبدأ بالشريط الأدنى أولاً ثم الذي يعلوه ثم الذي بعده وهكذا حتى يتم استيعاب جميع الإلكترونات.

ففي فلز الصوديوم مثلاً يمتلئ الشريط (1s) أولاً ثم الشريط (2s) ثم الشريط (2p). أما الشريط (3s) فيكون مملوءًا إلى النصف لأن المستوى 3s في الذرة يحتوي على إلكترون واحد فقط. ويكون الشريط الذي بعده (أي الشريط 3p) فارغًا تمامًا.

وكما ذكرنا سابقًا يُسمى أعلى شريط ممتلئ (2p في الصوديوم) "شريط التكافؤ"، أما أول شريط مملوء جزئيًا أو فارغ فيسمى شريط التوصيل.

أما الفجوة الطاقية بين الشريط والذي يليه **فهي تساوي أقل مسافة بين أعلى نقطة في الشريط الأول وادنى نقطة في الشريط الذي يعلوه.** ويطلق عادة اسم "الفجوة الطاقية" المميزة لمادة ما على أقل مسافة بين أعلى نقطة في شريط التكافؤ وأدنى نقطة في شريط التوصيل. ولو رسمنا خطين متوازيين أحدهما مماسًا لقاع شريط التوصيل والآخر مماسًا لقمة شريط التكافؤ فإن المسافة بينهما هي الفجوة الطاقية E_g (انظر الشكل 6.12).



شكل (6.12): تمثيل المنحنى $E(k)$ لعنصر السيليكون في اتجاهين مختلفين للمتجه k. لاحظ أن الفجوة الطاقية E_g هي المسافة بين أدنى نقطة D في شريط التوصيل وأعلى نقطة B في شريط التكافؤ.

وليس ضروريًا أن تكون قمة شريط التكافؤ وقاع شريط التوصيل عند نفس القيمة للمتجه k.

مثال:

احسب $E(k)$ لبلورة مكعبة من النوع (fcc) باستخدام العلاقة (6.47).

إذا اخذنا اقرب الذرات المجاورة في هذه البلورة فإن:

$$(r_n - r_m) = \left(\pm\frac{a}{2}, \pm\frac{a}{2}, 0\right),\ \left(\pm\frac{a}{2}, 0, \pm\frac{a}{2}\right),\ \left(0, \pm\frac{a}{2}, \pm\frac{a}{2}\right)$$

وعليه فإن:

$$E(k) = E_l - A_l - 4B_l\left[\cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} + \cos\frac{k_y a}{2}\cos\frac{k_z a}{2} + \cos\frac{k_z a}{2}\cos\frac{k_z a}{2}\right]$$

$$E_{\min}(k) = E_l - A_l - 12B_l \qquad (k_x = k_y = k_z = 0)$$

$$E_{\max}(k) = E_l - A_l \qquad \left(k_x = k_y = k_z = \pm\frac{\pi}{a}\right)$$

أي أن عرض الشريط يساوي $12B_l$.

مثال:

احسب $E(k)$ لبلورة مكعبة من النوع (bcc) وأثبت أن:

$$E(k) = E_i - A_i - 8B_l\cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2}\cos\frac{k_z a}{2}$$

لاحظ أن:

$$r_n - r_m = \frac{1}{2}[\pm a, \pm a, \pm a]$$

6–7 ديناميكا حركة الإلكترونات في البلورات

لقد رأينا في البنود السابقة بأن طيف الطاقة للإلكترونات في البلورات المرتبة ترتيبًا دوريًا منتظمًا مؤلف من شرائط طاقة تفصلها فجوات؛ وأن الشريط الواحد يحتوي على عدد N من الحالات الكمية التي يمكن للإلكترونات أن تحل فيها، وبالتالي فإن الشريط الواحد يمكن أن يستوعب 2N من الإلكترونات. وتبدأ الإلكترونات باشغال هذه الشرائط: الشريط الأدنى أولاً، ثم الذي يعلوه ثم الذي بعده وهكذا حتى نصل إلى أعلى شريط مملوء بالإلكترونات (شريط التكافؤ). وبعد شريط التكافؤ توجد الفجوة الطاقية E_g التي تفصله عن شريط التوصيل. ويكون شريط التوصيل إما فارغًا (ليس فيه إلكترونات) أو مملوءًا جزئيًا بالإلكترونات أو متطابقًا بشكل جزئي مع شريط مجاور.

وفي ضوء هذه الصورة لطيف الطاقة الإلكتروني، نود أن نعرف كيف تتحرك هذه الإلكترونات تحت تأثير قوى خارجية كالمجال الكهربائي أو المجال المغناطيسي أو الطاقة الحرارية. وتوصف حالة الإلكترون بتحديد كل من: موضع الإلكترون $\vec{r}$، المتجه الموجي له $\vec{k}$، ورقم الشريط "n" الذي هو فيه. والسؤال هو كيف تتغير هذه الكميات الثلاث تحت تأثير القوى الخارجية؟ ويمكن الإجابة على هذا السؤال بأن دراسة حركة الإلكترون تقتضي استخدام معادلة شرودنجر المشتملة على الزمن، أي

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi \quad \text{.................... (6.49)}$$

حيث $H = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$ هو الهاملتونيون للنظام.

ولو عوضنا:

$$\Psi = \psi(r) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.50)$$

لحصلنا على معادلة شرودنجر غير المشتملة على الزمن، والتي كانت حلولها هي دوال بلوخ $\psi(r) = u_k(r) e^{ik\cdot r}$ وبناء على ذلك تكون حلول المعادلة (6.49) على النحو

$$\Psi_{n,k}(r,t) = u_{nk}(r) e^{i\left[(k\cdot r) - \frac{E_n(k)}{\hbar}t\right]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.51)$$

ولكن تمثيل الإلكترون بدالة بلوخ واحدة (ذات طول موجي واحد أو قيمة واحدة للمتجه k) يجعل تحديد موضع الإلكترون غير ممكن حسب مبدأ عدم التحديد ($\Delta x \Delta p \sim \hbar$). وحتى نستطيع متابعة موضع الإلكترون مع الزمن كان ضروريًا أن نمثل الإلكترون بحزمة موجية (wavepacket) بدلاً من موجة احادية. وتتألف الحزمة الموجية من مجموع عدة أمواج متقاربة في أطوالها الموجية ضمن مدى معين Δk .

فإذا كان المتجه الموجي للإلكترون $k_\circ$ فإنا نأخذ مجموعة من أمواج بلوخ من نفس الشريط الطاقي والتي تتراوح المتجهات الموجية لها بين القيمتين $k_\circ - \Delta k \rightarrow k_\circ + \Delta k$ ونجد القيمة الوسطية لها فوق المدى $2\Delta k$ ، أي أن الدالة الموجية للإلكترون في بعد واحد تصبح:

$$\Psi_{nk}(x,t) = \frac{1}{2\Delta k} \int_{k_\circ - \Delta k}^{k_\circ + \Delta k} u_{nk}(x) e^{i\left(kx - \frac{E_n(k)}{\hbar}t\right)} dk \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.52)$$

وحيث أن $u_{nk}(x)$ تتغير بشكل طفيف مع k ضمن المدى الصغير فيمكن إخراجها من التكامل، كما يمكن نشر $E_n(k)$ حول $k_\circ$ وبالقرب منها:

$$E_n(k) = E_n(k_\circ) + \left.\frac{\partial E_n}{\partial k}\right)_{k_\circ} \cdot (k - k_\circ) + \ldots\ldots$$

وبذلك فإن المعادلة (6.52) تصبح على النحو

$$\Psi_{nk}(x,t)=\frac{\overline{u}_{nk}(x)}{2\Delta k}e^{i\left(k_\circ x-\frac{E(k_\circ)}{\hbar}t\right)}\int_{-\Delta k}^{+\Delta k}e^{ik'\left(x-\frac{\partial E_n}{\partial k}\frac{t}{\hbar}\right)}dk' \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.53)$$

حيث عوضنا:

$$(k-k_\circ)=k'$$

وبإجراء التكامل نحصل على:

$$\Psi_{nk}(x,t)=u_{nk_\circ}(x)e^{i\left(k_\circ x-\frac{E(k_\circ)}{\hbar}t\right)}\cdot\frac{\sin\ y\Delta k}{y\Delta k} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.54)$$

حيث عوضنا:

$$y=\left(x-\left.\frac{\partial E}{\partial k}\right)_{k_\circ}\frac{t}{\hbar}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.55)$$

أي أن السعة الإهتزازية للحزمة الموجية لا تعتمد فقط على $u_{nk}(x)$ ، ولكنها تعتمد أيضًا بشكل أساسي على العامل الإضافي $\left(\frac{\sin\ y\Delta k}{y\Delta k}\right)$ ، وأعظم قيمة لهذا العامل الإضافي هي الواحد، وذلك عندما $\Delta k=0$ (موجة بلوخ احادية)، أو عندما $y=0$. وبالتالي فإن سعة الحزمة الموجية تكون اعظم ما يمكن عندما $y=0$ ، أي عندما

$$x=\frac{1}{\hbar}\left.\frac{\partial E}{\partial k}\right)_{k_\circ}t \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.56)$$

وتتلاشى سعة الحزمة الموجية عندما $|y|>>0$. أي أن الحزمة الموجية التي تمثل الإلكترون متموضعة في منطقة ضيقة يتغير مكانها مع الزمن، وأن مركز هذه الحزمة الموجية ($y=0$) يمثل موضع الإلكترون.

وبذلك نرى بأن السرعة الجماعية للحزمة الموجية تعطى بالعلاقة:

$$\upsilon_x = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k}\bigg)_{k_0} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.57)$$

وهي نفس السرعة التي يتحرك بها الإلكترون الذي طاقته $E_n(k_\circ)$ ضمن الشريط الطاقي. وإذا كانت الحركة في ثلاثة ابعاد فإن:

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E_n(k) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.58)$$

ومن هذه النتيجة الهامة، نرى بإن سرعة الإلكترون تعتمد فقط على المنحنى $E_n(k)$ وعلى قيمة k ولا تتغير مع الزمن. ونحصل من هذه النتيجة على سرعة الإلكترونات في نموذج الإلكترونات الحرة ($E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$)، وهي تساوي $\upsilon = \frac{\hbar k}{m}$ وهي النتيجة الكلاسيكية المعروفة. حيث يمثل المقدار ($\hbar k$) الزخم الخطي للإلكترون في هذا النموذج.

أما الإلكترونات التي تتحرك تحت تأثير الجهد الدوري المنتظم داخل الشريط الطاقي المعين فإن سرعتها تزداد مع زيادة k ما دامت قيمة k بعيدة عن حافة منطقة برلوان ($\pm\frac{\pi}{a}$). أما عند الحافة فإن $\nabla_k E_n(k) = 0$ وبالتالي فإن السرعة العامودية على الحافة تساوي صفرًا. ويتفق ذلك مع حقيقة حصول انعكاس براغ للأمواج عند هذه النقطة وظهور الأمواج الموقوفة.

ومن المعروف أن متوسط الزخم الخطي للإلكترون مرتبط مع متوسط السرعة، أي:

$$\bar{p} = m\bar{\upsilon}$$

حيث m هي الكتلة الساكنة للإلكترون؛ وعليه فإن:

$$p = \frac{m}{\hbar} \nabla_k E(k) \quad \text{.................. (6.59)}$$

ونحصل من هذه العلاقة على أن $p = \hbar k$ للإلكترونات الحرة فقط. أما الإلكترونات في شرائط الطاقة، فلا يمثل المقدار $\hbar k$ الزخم الخطي لها. أي أن زخم إلكترونات بلوخ لا يتناسب خطيًا مع المتجه الموجي k.

ويتضح ذلك بشكل عام من أن دوال بلوخ ليست دوالاً صحيحة (eigenstates) لمؤثر الزخم الخطي، حيث أن هذا المؤثر ($\frac{\hbar}{i}\nabla$) عندما يؤثر على دالة بلوخ يعطينا:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} \nabla \psi_{nk} &= \frac{\hbar}{i} \nabla \left(e^{ik.r} u_{nk}(r) \right) \\ &= \hbar k + e^{ik.r} \frac{\hbar}{i} \nabla u_{nk}(r) \end{aligned} \quad \text{..................... (6.60)}$$

أي أن النتيجة ليست مقدارًا ثابتًا مضروبًا في ψ_{nk}.

ومع ذلك فإنه يطلق على المقدار ($\hbar k$) لإلكترونات بلوخ اسم الزخم البلوري (crystal momentum) للإلكترون. وسبب ذلك أن حساب التغير في هذا المقدار يأخذ بالاعتبار القوى الخارجية المؤثرة فقط، ولا يأخذ القوى الداخلية الناشئة عن المجال الدوري للبلورة.

6–8 معادلة الحركة والكتلة الفعالة

تتغير طاقة الإلكترون $E_n(k)$ تحت تأثير القوى الخارجية (كالمجال الكهربائي أو المجال المغناطيسي)، مما يدل على أن المتجه الموجي يتغير أيضًا، وعندئذ فإن الدالة الموجية التي تمثل الإلكترون هي $\Psi_{nk}(r,k,t)$ حيث يكون $k = k(t)$. ونستطيع الآن أن نحسب $k(t)$ كما يلي:

إذا أثرت قوى خارجية F على الإلكترون لمدة زمنية "dt" فإن التغير في طاقة الإلكترون $dE = (\vec{F} \cdot \vec{v})dt$ حيث v سرعة الإلكترون ضمن الشريط الإلكتروني

ولكن الطاقة E تتغير مع k ضمن الشريط ايضًا ، أي أن:

$$dE = \left(\nabla_k E\right) . dk \quad .... (6.61)$$

حيث dk هو التغير في المتجه الموجي خلال الفترة الزمنية dt ، ومن تساوي العلاقتين

$$dE = \left(F.\upsilon\right)dt = \left(\nabla_k E\right)dk$$

وبالتعويض عن $\upsilon = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E$ ، فإنا نحصل على العلاقة:

$$F = \hbar\frac{dk}{dt} = \hbar\dot{k} \quad .... (6.62)$$

وتعتبر هذه العلاقة هي معادلة الحركة لإلكترونات بلوخ في البلورات. وهي تناظر معادلة نيوتن للحركة ولكنها لا تشبهها ، لأن معادلة نيوتن تنص على أن القوة الخارجية تساوي معدل التغير في الزخم الخطي للجسيم، بينما تنص المعادلة (6.62) أن معدل التغير في المتجه الموجي يساوي القوى الخارجية. وسوف نرى الفرق أذا تابعنا حساب تسارع الإلكترونات داخل البلورات، فلو أخذنا السرعة من العلاقة (6.58)، لحصلنا على:

$$\begin{aligned}\frac{d\upsilon}{dt} &= \left(\frac{dk}{dt}.\nabla_k\right)\frac{1}{\hbar}\nabla_k E \\ &= \frac{1}{\hbar^2}\left(F.\nabla_k\right)\nabla_k E\end{aligned} \quad .... (6.63)$$

وبالمقارنة مع قانون نيوتن للحركة ، نستطيع تعريف الكتلة الفعالة (m^*) (effective mass) على النحو:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\nabla_k\nabla_k E \quad .... (6.64)$$

وبالتالي فالكتلة الفعالة للإلكترون ليست كمية غير متجهه وليست ذات قيمة واحدة ثابتة، بل هي تعتمد على الاتجاهات داخل البلورة، وبشكل عام يمكن تمثيلها على هيئة Tensor من الرتبة الثانية

$$\frac{1}{m^*}=\frac{1}{\hbar^2}\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y d k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.65)$$

وهذه المصفوفة متماثلة، ويمكن تحويلها بحيث تتطابق مع المحاور الثلاثة الرئيسية للبلورة وعندئذ فإنها تصبح قطرية، أي

$$\frac{1}{m^*}=\frac{1}{\hbar^2}\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & & \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \\ & & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.66)$$

وفي حالة الإلكترونات الحرة فإن الكتلة متساوية في جميع الاتجاهات، وتصبح الكتلة الفعالة كمية غير متجهة ($m^* = m$).

ويمكن الحصول على الخصائص الاساسية للكتلة الفعالة من نموذج البلورة في بعد واحد حيث تكون:

$$\frac{1}{m^*}=\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.67)$$

أي أن مقلوب الكتلة الفعالة يساوي المشتق الثاني للشريط الطاقي. وعليه تكون m^* موجبة في الجزء السفلي من الشريط، وسالبة في الجزء العلوي. فالإلكترون إذن يتسارع تحت تأثير القوة الخارجية وهو في الجزء السفلي من

الشريط، ويتباطأ وهو في الجزء العلوي إلى أن تصل سرعته إلى الصفر في اللحظة التي تصل عندها الطاقة إلى قمة الشريط عند حافة منطقة برلوان.

أما قيمة m^* فتكون أكبر في الشريط الضيق منها في الشريط الواسع، وذلك لأن $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ يكون صغيرًا في الشرائط الضيقة وتزداد قيمته في الشرائط العريضة. وكما مر معنا يكون الإلكترون أقوى ارتباطًا مع الذرة التي هو فيها في الشرائط الضيقة مما هو عليه في الشرائط العريضة. وهكذا فإن الكتلة الفعالة للإلكترونات المرتبطة بقوة في الشرائط الضيقة تكون أكبر منها للإلكترونات الضعيفة الارتباط في الشرائط العريضة.

وهذه الخصائص العامة للكتلة الفعالة (m^*) مرتبطة مع حقيقة أن الإلكترون في البلورة لا يتأثر فقط بالقوة الخارجية، بل هو واقع أيضًا تحت تأثير قوة داخلية ناتجة عن الجهد البلوري الدوري. ولو أطلقنا على هذه القوة الداخلية الرمز F_c (crystalline force)، فإن معادلة الحركة يمكن كتابتها على النحو:

$$\frac{d\upsilon}{dt} = \frac{1}{m}\left(F + F_c\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.68)$$

وحيث أن F_c غير معروفة، نستطيع إعادة كتابة المعادلة (6.68) على النحو:

$$\frac{d\upsilon}{dt} = \frac{1}{m^*}F \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.69)$$

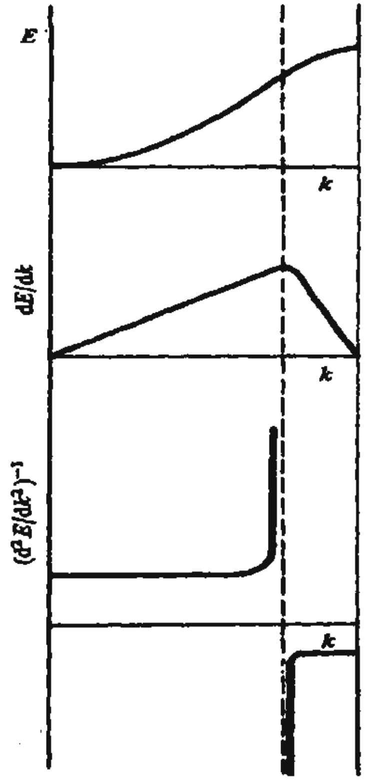
حيث يظهر أثر F_c من خلال استبدال الكتلة الفعالة بالكتلة العادية. وبمقارنة المعادلتين أعلاه، نحصل على:

$$\left(\frac{m}{m^*} - 1\right)F = F_c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.70)$$

وتُظهر هذه المعادلة بوضوح بأن الفرق بين m، m^* سببه القوى البلورية الداخلية، وأن حركة الإلكترونات في البلورات تتأثر بهذه القوى الداخلية.

ويمكن قياس الكتلة الفعالة للإلكترونات تجريبيًا من خلال قياس بعض الخصائص الضوئية أو التوصيلية للبلورات، ومن هذه القياسات نستطيع أن نرسم طيف الطاقة للشريط $E_n(k)$.

ويمثل الشكل (6.13) كيفية تغير السرعة، والكتلة الفعالة (m^*) مع المتجه الموجي ضمن الشريط الطاقي.



شكل (6.13): السرعة ($\frac{dE}{dk}$) والكتلة الفعالة $m^* \sim \left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)^{-1}$ ضمن الشريط E(k) في منطقة برلوان الأولى.

في ضوء ما تقدم، يمكن تلخيص العلاقات التي تحكم حركة الإلكترونات في شرائط الطاقة فيما يلي:

1) اقتصرت المعالجة على الحركة ضمن الشريط الواحد (أي أن "n" ثابت) ولا يسمح هذا النموذج بانتقال الإلكترونات بين الشرائط المختلفة.

2) يتغير المتجه الموجي k للإلكترون وموضعه r وفق المعادلات:

$$\dot{r} = \upsilon(k) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E_n(k)$$

$$\hbar \dot{k} = F$$

3) تعتمد المعالجة على معرفة الدالة $E_n(k)$ فقط (دون الاهتمام بكيفية حسابنا لها).

4) تهدف المعالجة إلى الربط بين البناء الشرائطي (الشرائط والفجوات) لطاقة الإلكترونات والخصائص الفيزيائية للمادة.

6–9 بعض نتائج معادلات الحركة

نستطيع من خلال استخدام معادلات الحركة للإلكترونات في شرائط الطاقة، أن ندرس الخصائص التوصيلية للمواد ونصنفها إلى مواد عازلة أو موصلة أو شبه موصلة. كما نستطيع تحديد نوع نواقل التيار الكهربائي.

وكما مر معنا سابقًا فإن شرائط الطاقة منها ما هو مملوء تمامًا بالإلكترونات (أي أن جميع الحالات الكمية في الشريط مشغولة بالإلكترونات)، ومنها ما يكون مملوءًا بشكل جزئي (أي أن بعض الحالات الكمية مشغول بالإلكترونات والبعض الآخر فارغ). وحسب قاعدة باولي فإن الإلكترون لا يمكن أن ينتقل إلى حالة مشغولة بإلكترون آخر لأن الحالة الواحدة لا تقبل إلا جسيمًا واحدًا. ولكن الإلكترون يمكن أن ينتقل من الحالة التي هو فيها إلى حالة أخرى فارغة.

وسوف ندرس سلوك الإلكترونات أولاً في الشريط المملوء تمامًا، ثم في الشريط المملوء جزئيًا (إلى النصف أو اقل)، ثم في شريط التكافؤ الذي يشتمل على بعض الحالات الفارغة.

أ- الشريط المملوء بالإلكترونات

تتناسب كثافة التيار الكهربائي في المواد مع كثافة الإلكترونات (عددها في وحدة الحجوم) ومع سرعة هذه الإلكترونات ($j = nev$). ونسأل هنا كيف تساهم الإلكترونات الموجودة في أحد شرائط الطاقة في التيار الكهربائي عندما يكون هذا الشريط مملوءًا. ولو أخذنا حجمًا d^3k في فضاء k فإن مساهمته في تيار الجسيمات الناقلة تساوي $\left(\frac{V}{(2\pi)^3}d^3k\right)\upsilon(k)$ ، أي أن كثافة التيار الكهربائي تساوي :

$$j = \frac{-e}{(2\pi)^3\hbar}\int \nabla_k E(k) d^3k \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.71)$$

حيث عوضنا $\upsilon(k) = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E(k)$ ثم قسّمنا على الحجم V

وإذا أردنا حساب مساهمة جميع الإلكترونات في شريط مملوء، فإن التكامل يكون فوق منطقة برلوان الأولى. وبسبب التماثل في الشريط الطاقي فإن كل سرعة $\upsilon(k)$ يقابلها سرعة $\upsilon(-k)$ داخل الشريط. وحيث أن $E(k) = E(-k)$ فإن السرعة

$$\upsilon(-k) = \frac{1}{\hbar}\nabla_{-k} E(-k) = -\frac{1}{\hbar}\nabla_k E(k) = -\upsilon(k) \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.72)$$

وبناء على ذلك فإن التيار داخل الشريط المملوء يساوي صفرًا أي

$j(\text{full band}) = 0$

ويمكن الوصول إلى نفس النتيجة إذا حسبنا مقدار الزيادة في الزخم لجميع الإلكترونات داخل الشريط عندما توضع البلورة تحت تأثير قوة خارجية F. وللحركة في بعد واحد فإن

$$dp_x = d\left(m\upsilon_x\right) = m\frac{d\upsilon_x}{dt}dt = \frac{m}{m^*}F_x\,dt \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (6.73)$$

وعليه فإن معدل التغير في p_x لجميع الإلكترونات في الشريط يساوي

$$\overline{dp_x} = \frac{1}{2\pi/a}\int_{-\pi/a}^{\pi/a} dp_x\,dk_x$$

وبالتعويض من المعادلة (6.73) ومن المعادلة (6.67) للكتلة الفعالة نحصل على

$$\overline{dp_x} = \frac{a}{2\pi}\frac{m}{\hbar^2}F_x\,dt\int\frac{d^2E}{dk_x^2}dk_x = \frac{a}{2\pi}\frac{m}{\hbar^2}F_x\,dt\left.\frac{dE}{dk_x}\right|_{-\pi/a}^{\pi/a} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (6.74)$$

ومن العلاقة (6.27)، فإن:

$$\overline{dp_x} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (6.75)$$

ونحصل على نفس النتيجة لكل من الاتجاهين y, z. ومعنى هذه النتيجة هو أنه عندما تكون جميع الحالات الممكنة داخل الشريط مشغولة بالإلكترونات فإن هذه الإلكترونات لا تستطيع الانتقال إلى حالات جديدة غير التي هي فيها لأنه لا توجد حالات فارغة. لذا فإن التيار الكهربائي الذي تنقله الإلكترونات في شريط مملوء يساوي صفرًا.

وفي ضوء هذه النتيجة الهامة، فإن جميع الشرائط التي تقع تحت شريط التكافؤ وتكون مملوءة بالإلكترونات لا تساهم في توصيل التيار الكهربائي أو

الحراري للمواد. وهذا يفسر ما كنا نفعله في نموذج الإلكترونات الحرة عند حساب عدد الإلكترونات في وحدة الحجوم وهو أن نأخذ فقط إلكترونات التكافؤ أي تلك الموجودة في اعلى شريط يحتوي عليها.

ولكن الشريط الذي يكون ممتلئًا بشكل جزئي بالإلكترونات، (partially filled)، أي أن الإلكترونات فيه تشغل جزءًا من الحالات الممكنة ويبقى جزء آخر منها فارغًا، وتكون الحالات المشغولة بالإلكترونات متماثلة حول النقطة $(k = 0)$ فكل حالة (k) تقابلها حالة $(-k)$ وكلاهما مشغول بالإلكترونات ولهما نفس الطاقة.

وعند التأثير بقوة خارجية على البلورة فإن ذلك يؤدي إلى تحريك الإلكترونات وانتقالها من الحالات التي كانت فيها إلى الحالات الفارغة في الشريط وفي اتجاه القوة المؤثرة. وبذلك يحصل إعادة توزيع للإلكترونات على الحالات – من وضع كانت فيه الحالات المشغولة بالإلكترونات متماثلة حول $k = 0$ إلى وضع أصبحت فيه الحالات المشغولة غير متماثلة حول $k = 0$ لأن اتجاه القوة الخارجية يتميز عن غيره من الاتجاهات، وهكذا يتولد تيار في اتجاه القوة الخارجية. أي أن ظاهرة التوصيل في المواد تنشأ فقط عن الإلكترونات الموجودة في شريط طاقي مملوء بشكل جزئي وليس امتلاءًا تامًا ($j(\text{partially full band}) \neq 0$).

وعلى سبيل المثال فإن شريط التوصيل للفلزات ذات العدد الذري الفردي يكون مملوءًا إلى النصف، وتكون هذه الفلزات جيدة التوصيل، ومنها الصوديوم (Na) والبوتاسيوم (K) والسيزيوم (Cs).

أما الفلزات ذات العدد الذري الزوجي فإنها يمكن أن تكون موادًا عازلة كما هو الحال في بلورات الغازات الخاملة وهي في حالة الصلابة ومنها بلورات النيون

(Ne) والارغن (Ar). وسبب ذلك أن شريط التكافؤ لها مملوء تمامًا بالإلكترونات، وشريط التوصيل فارغ تمامًا وبينهما فجوة طاقية.

إلا أن هناك عناصر ذات عدد ذري زوجي ولها خصائص توصيلية تشبه خصائص الفلزات ومنها البريليوم (Be) والماغنيسيوم (Mg) والكالسيوم (Ca). وسبب ذلك أن تطابقًا يحصل بين الشريطين المتجاورين (شريط s، وشريط p) فيصبح الشريط الاعلى مشغولاً بشكل جزئي لأن عدد الحالات الممكنة يتضاعف في المدى الطاقي ضمن منطقة التطابق. وعليه فإن العامل المهم في تحديد الخواص التوصيلية لهذه العناصر هو إن كان هناك تطابق بين الشرائط أم لا، وليس العدد الذري للعنصر.

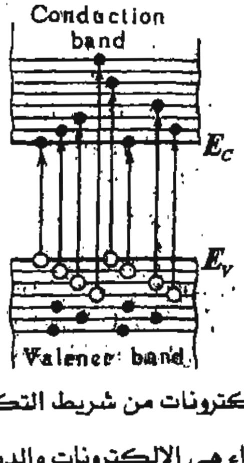
أما المواد الصلبة العازلة فهي التي تكون فيها جميع شرائط الطاقة بعضها مملوءة تمامًا بالإلكترونات والبعض الآخر فارغة. وبذلك يكون شريط التكافؤ مملوءًا وشريط التوصيل فارغًا وبينهما فجوة طاقية. فالشرائط المملوءة لا تنقل تيارًا، وشريط التوصيل ليس فيه إلكترونات. وتكون هذه المواد عازلة عند درجة الصفر المطلق (T = 0). ولكن إذا ارتفعت درجة الحرارة، T > 0، فإن بعض الإلكترونات في شريط التكافؤ يمكن أن تكتسب طاقة حرارية كافية لتقفز فوق الفجوة الطاقية وتنتقل إلى شريط التوصيل، خاصة إذا كانت الفجوة صغيرة ودرجة الحرارة مناسبة حتى يكون احتمال الانتقال ($e^{-E_g/kT}$) ذو قيمة مناسبة، فنحصل على عدد كاف من الإلكترونات في شريط التوصيل ويصبح بالامكان قياس معامل التوصيل للمادة. وتختلف درجة التوصيل في هذه المواد باختلاف عرض الفجوة الطاقية. وتُصنّف المادة بأنها عازلة إذا كانت الفجوة الطاقية لها كبيرة (أي $E_g > 3eV$)، ومن هذه المواد الماس ($E_g = 5.2\,eV$)، واكسيد الألمنيوم Al_2O_3 ($E_g = 7\,eV$). أما المواد ذات الفجوة الطاقية الصغيرة ($E_g \leq 1\,eV$) فتسمى اشباه الموصلات (Semiconductors) ومنها: الجرمانيوم ($E_g = 0.68\,eV$)، والسيلكون ($E_g = 1.08\,eV$)، وزرنيخ الجاليوم (GaAs) ($E_g = 1.43\,eV$).

وتسمى بعض المواد باشباه الفلزات (Semimetals)، وهي تلك المواد التي يتطابق فيها شريط التكافؤ مع شريط التوصيل فوق منطقة ضيقة جدًا، ويكون توصيلها للتيار الكهربائي اضعف من توصيل الفلزات العادية بعشرات المرات. ومن هذه المواد الزرنيخ (As)، البزموث (Bi) والانتموني (Sb).

وعندما تنتقل الإلكترونات من شريط التكافؤ إلى شريط التوصيل فإن كلا الشريطين يساهم في عملية التوصيل، وذلك لأن الإلكترونات في شريط التوصيل، والأماكن الفارغة في شريط التكافؤ، كلاهما ينقل التيار الكهربائي.

ب- الثقوب (Holes) – المفهوم والخصائص

ذكرنا أن الإلكترونات في شريط التكافؤ (في المواد العازلة وفي أشباه الموصلات) تستطيع القفز فوق الفجوة الطاقية والانتقال إلى شريط التوصيل إذا اكتسبت طاقة كافية من مصدر خارجي مثل تسخين المادة أو إسقاط أشعة ضوئية عليها. ونتيجة لهذا الانتقال فإن حالات فارغة تظهر في شريط التكافؤ، ويمكن للإلكترونات في هذا الشريط أن تحل في هذه الحالات الفارغة مما يؤدي إلى نشوء تيار كهربائي (أنظر الشكل 6.14).



الشكل (6.14): انتقال الإلكترونات من شريط التكافؤ إلى شريط التوصيل عند التسخين. الدوائر السوداء هي الإلكترونات والدوائر البيضاء هي الثقوب.

ولحساب هذا التيار الكهربائي فإن التكامل في المعادلة (6.71) يكون فوق جميع الحالات المشغولة بالإلكترونات، أي

$$j=\frac{-e}{(2\pi)^3}\int_{occup.}\upsilon(k)d^3k$$

وبالاستفادة من حقيقة أن الشريط المملوء تمامًا لا ينقل تيارًا، فإن

$$0=\frac{-e}{(2\pi)^3}\int_{-\pi/a}^{+\pi/a}\upsilon(k)d^3k=\frac{-e}{(2\pi)^3}\left[\int_{occup}\upsilon(k)d^3k+\int_{empty}\upsilon(k)d^3k\right] \quad \text{.......} (6.76)$$

وعليه فإن

$$\frac{-e}{(2\pi)^3}\int_{occup}\upsilon(k)d^3k=\frac{+e}{(2\pi)^3}\int_{empty}\upsilon(k)d^3k \quad \text{..................} (6.77)$$

أي أن التيار الذي تنقله جميع الإلكترونات في شريط التكافؤ (المشتمل على حالات فارغة) **يكافئ تيارًا تنقله جسيمات موجبة الشحنة موجودة في الحالات الفارغة**. أي كأن الحالة الفارغة تمثل جسيمًا موجب الشحنة ينقل التيار الكهربائي، وتسمى هذه الجسيمات التخيليّة بالثقوب (holes) وقيمة شحنتها الموجبة تساوي قيمة شحنة الإلكترون السالبة.

وبذلك نرى أن الصورة في الشريط غير المملوء بالإلكترونات هي: إذا اعتبرنا الإلكترونات في هذا الشريط هي التي تنقل التيار فإن الحالات الفارغة لا تساهم في عملية نقل التيار؛ أما إذا اعتبرنا الثقوب الموجبة (الحالات الفارغة) هي التي تنقل التيار فإن الإلكترونات لا تساهم. ولا يجوز الجمع بين الصورتين في نفس الشريط.

وفي العادة تكون الإلكترونات هي النواقل للتيار الكهربائي إذا كانت موجودة في شريط التوصيل المملوء جزئيًا، أما في شريط التكافؤ المملوء تقريبًا والذي يشتمل على بعض الحالات الخالية من الإلكترونات، فإن الثقوب هي النواقل.

وحتى نفهم حركة هذه الثقوب تحت تأثير القوى الخارجية لا بد أن نعرف المتجه الموجي للثقب (k_h)، وكتلته (m_h)، وطاقته E_h ، مقارنة مع هذه الكميات للإلكترون الذي خرج من الحالة التي تمثل الثقب. ولو فرضنا شريطاً مملوءاً بشكل تام إلا من حالة واحدة غادرها الإلكترون عند النقطة k_e (المتجه الموجي للإلكترون)، فإن المتجه الموجي للثقب عند هذه النقطة يساوي k_e مع إشارة سالبة. وسبب ذلك أن المتجه الموجي الكلي للإلكترونات في الشريط المملوء يساوي صفراً $\sum_i k_i = 0$ ، فإذا خرج إلكترون واحد من الحالة k_e فإن المتجه الموجي للإلكترونات الباقية $\sum_{i \neq e} k_i = -k_e$ ، وذلك لأن $\sum_{i \neq e} k_i + k_e = 0$. وعليه فإن المتجه الموجي للثقب (الذي تكافئ حركته حركة جميع الإلكترونات الباقية) تساوي

$$k_h = -k_e \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.78)$$

أما طاقة الثقب E_h فهي تزداد كلما انخفضت حالة الإلكترون عن قمة الشريط. أي أن الطاقة الكلية للنظام تنخفض إذا ازدادت طاقة الحالة الخالية (الثقب) أي إذا تحرك الثقب نحو قمة الشريط. وذلك لأن الطاقة اللازمة لإخراج إلكترون من مستوى بعيد عن القمة أكبر من الطاقة اللازمة لإخراجه من مستوى قريب من القمة. وحيث أن هناك تماثلاً في الشريط حول k = 0 فإن

$$E_e(k_e) = E_e(-k_e) = -E_h(-k_e) = -E_h(k_h)$$

أي أن:

$$E_h = -E_e \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.79)$$

أي أن طاقة الثقب تساوي سالب طاقة الحالة الخالية.

ومن العلاقتين السابقتين وتعريف السرعة نجد أن:

$$\upsilon_h = \upsilon_e \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.80)$$

وبالقرب من قمة الشريط (حيث توجد الثقوب) فإن اعتماد الطاقة على المتجه الموجي يمكن تقريبه على النحو

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

وباستخدام العلاقة (6.79)، والانتباه إلى أن $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ فإن إشارة المقدار $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ للثقب تخالف إشارته للإلكترون في شريط التكافؤ، وحيث أن كتلة الإلكترون بالقرب من قمة الشريط تكون سالبة، فإن كتلة الثقب، بالقرب من قمة الشريط، تكون موجبة، أي أن

$$m_h^* = -m_e^* \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.81)$$

ومن العلاقات السابقة نحصل على معادلة الحركة للثقب تحت تأثير القوى الخارجية. فقد حصلنا على معادلة الحركة للإلكترون على النحو

$$\hbar \dot{k}_e = -e\left[\mathcal{E} + \frac{1}{c}\vec{\upsilon}_e \times \vec{B}\right]$$

حيث $\mathcal{E}$ المجال الكهربائي، B المجال المغناطيسي.

وبالتعويض $k_h = -k_e$ ، وكذلك $\upsilon_h = \upsilon_e$ نجد أن:

$$\hbar \dot{k}_h = e\left[\mathcal{E} + \frac{1}{c}\upsilon_h \times B\right]$$

أي أن معادلة الحركة للثقب هي معادلة الحركة لجسيم موجب الشحنة.

وسوف نرى أهمية حركة الثقوب في عمليات التوصيل عندما ندرس اشباه الموصلات التي تلعب الثقوب دورًا هامًا في خصائصها التوصيلية.

6–10 كثافة الحالات في الشرائط الطاقية

لقد رأينا أن حالة واحدة (قيمة واحدة من قيم k) تشغل حجمًا مقداره $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ في فضاء $\bar{k}$. وعليه فإن عدد قيم k في وحدة الحجوم يساوي:

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

أي أن الحجم $d^3k = dk_x\, dk_y\, dk_z$ يشتمل على عدد من الحالات يساوي

$$dN(k) = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.82)$$

ويمكن الحصول على كثافة الحالات $D(E) = \frac{dN(E)}{dE}$ من خلال إيجاد عدد الحالات في فضاء k التي تقع بين سطحين متقاربين من السطوح المتساوية الطاقة، أي بين السطح E = const. والسطح E + dE = const، وعندئذ فإن:

$$D(E)dE = \int dN(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_E^{E+dE} d^3k \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.83)$$

وبدلاً من المركبات dk_x, dk_y, dk_z سوف نختار مساحة صغيرة dS_E على السطح المتساوي الطاقة والمركبة $dk_\perp$ العمودية على هذا السطح، بحيث أن:

$$dk_x dk_y dk_z = dS_E\, dk_\perp$$

كذلك فإن:

$$dE = \nabla_k E\, dk_\perp$$

وبالتعويض في المعادلة (6.83) نجد أن:

$$D(E)dE = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{E=\mathrm{const}} \frac{dS_E}{|\nabla_k E|} dE \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.84)$$

حيث يتم إجراء التكامل فوق السطح المتساوي الطاقة (constant energy surface).

وتبين هذه النتيجة العلاقة الواضحة بين كثافة الحالات الممثلة بالدالة $D(E)$ والشكل العام للمنحنى $E(k)$ الذي يمثل الشريط الطاقي. وتكون النقاط البارزة في الشكل العام للدالة $D(E)$ آتيةً من تلك النقاط في الفضاء k التي يكون عندها المقدار $\nabla_k E$ مساويًا للصفر ($\nabla_k E = 0$) وهي التي تساهم بشكل كبير في قيمة الكثافة. وتسمى هذه النقاط بالنقاط الحرجة، وهي تلك النقاط التي يكون عندها المنحنى $E(k)$ منبسطًا، وهي إما نقاط لنهاية دنيا (min.) أو نهاية عليا (max.) أو نقاط سرجية (saddle points). وبالقرب من هذه النقاط الحرجة يمكن نشر الطاقة $E(k)$ على النحو:

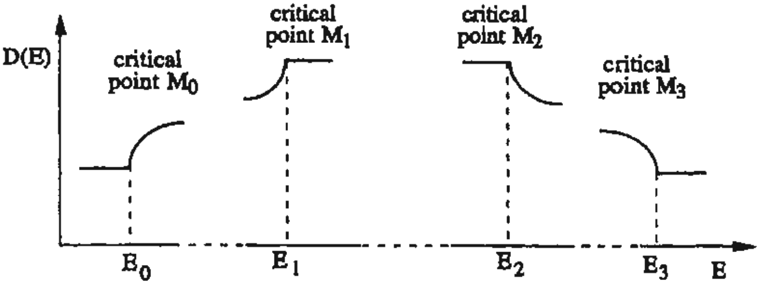
$$E(k) = E_c \pm \frac{k_x^2}{2m_x} \pm \frac{k_y^2}{2m_y} \pm \frac{k_z^2}{2m_z} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.85)$$

باعتبار النقطة الحرجة هي نقطة الأصل، وأن: $m_x,\ m_y,\ m_z > 0$.

أما نوع الإشارة سالبةً تكون أم موجبةً في المعادلة السابقة فيعتمد على نوع النقطة الحرجة:

- تكون جميع الإشارات موجبة إذا كانت النقطة نهاية دنيا (M_o).
- تكون جميع الإشارات سالبة إذا كانت النقطة نهاية عليا (M_3).
- تكون واحدة من الإشارات سالبة إذا كانت النقطة سرجية (M_1) من النوع الأول.
- تكون اثنتان من الإشارات سالبتين إذا كانت النقطة سرجية (M_2) من النوع الثاني.

(انظر الشكل 6.15).



شكل (6.15): كثافة الحالات عند النقاط الحرجة

M_0(min), M_1 & M_2(saddle), M_3(max)

ولو أخذنا النقطة ($M_\circ$) فإن السطوح المتساوية الطاقة حولها حسب المعادلة (6.85) هي سطوح على هيئة قطع ناقص (ellipsoids) ذي محاور رئيسية ثلاثة:

$$\left.\begin{aligned} b_x^2 &= \frac{2m_{xx}}{\hbar^2}(E-E_c) \\ b_y^2 &= \frac{2m_{yy}}{\hbar^2}(E-E_c) \\ b_z^2 &= \frac{2m_{zz}}{\hbar^2}(E-E_c) \end{aligned}\right\} \qquad (6.86)$$

ويكون حجم هذا القطع الناقص مساويًا:

$$V = \frac{4\pi}{3} b_x b_y b_z = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{2}{\hbar^2}\right)^{3/2} (m_{xx} m_{yy} m_{zz})^{1/2} (E-E_c)^{3/2}$$

أما الحجم بين سطحين متساويي الطاقة فيساوي

$$\begin{aligned} dV &= \frac{dV}{dE} dE \\ dV &= 2\pi\left(\frac{2}{\hbar^2}\right)^{3/2} (m_{xx} m_{yy} m_{zz})^{1/2} (E-E_c)^{1/2} dE \end{aligned} \qquad (6.87)$$

وبالتالي فإن كثافة الحالات (باستخدام العلاقة (6.84)) تساوي

$$D(E)dE = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left(m_{xx}m_{yy}m_{zz}\right)^{1/2}\left(E-E_c\right)^{1/2}dE \quad \text{.............} \quad (6.88)$$

وبذلك نرى بأن الكتلة الفعالة m^* لها تأثير اساسي على كثافة الحالات $D(E)$ ، أذ تزداد هذه الكثافة عندما تكون قيمة m^* كبيرة، أي عندما يكون الشريط الطاقي ضيقًا. وهذا متوقع لأن عدد الحالات (أو المستويات) ضمن أي شريط يساوي دائمًا N، عدد الخلايا الأولية. فتكون كثافة هذه المستويات عالية في الشريط الضيق، ومنخفضة في الشريط الواسع.

ومن خلال معالجة انواع النقاط الأخرى، يمكن التوصل إلى النتائج التالية:

نوع النقطة الحرجة		
M_0	$D(E) = C\left(E-E_c\right)^{1/2}$	$E > E_c$
M_1	$D(E) = -C\left(E_c-E\right)^{1/2}$	$E < E_c$
M_2	$D(E) = -C\left(E-E_c\right)^{1/2}$	$E > E_c$
M_3	$D(E) = C\left(E_c-E\right)^{1/2}$	$E < E_c$

.. (6.89)

وفي الحالة الخاصة التي تكون فيها $m_{xx} = m_{yy} = m_{zz} = m^*$ فإن السطوح المتساوية الطاقة تصبح كروية وتصبح العلاقة (6.88) كما يلي

$$D(E)dE = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left(E-E_c\right)^{1/2}dE$$

وتكون الطاقة $E(k) = E_c + \frac{\hbar^2k^2}{2m^*}$ ، أي أن الإلكترونات في البلورة تسلك سلوك الإلكترونات الحرة، إلا أن كتلتها تساوي m^* بدلاً من كتلة الإلكترون الحر.

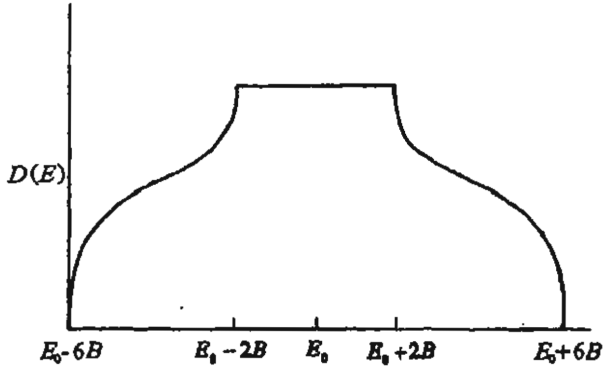
ولتوضيح النقاط الحرجة في $D(E)$ في ثلاثة أبعاد، نأخذ بلورة مكعبة بسيطة كمثال لذلك. ولهذه البلورة فإن الطاقة $E(k)$ تعطى بالعلاقة (انظر معادلة (6.47

$$E(k)=E_{\circ}-2B\left(\cos k_{x}a+\cos k_{y}a+\cos k_{z}a\right)$$

ومن هذه العلاقة نرى أن النقاط الحرجة في شريط الطاقة تحصل عند القيم:

النقطة	$E(k)$
$M_{\circ}$	$E_{\circ}-6B$
M_{1}	$E_{\circ}-2B$
M_{2}	$E_{\circ}+2B$
M_{3}	$E_{\circ}+6B$

ويمثل الشكل (6.16) كثافة الحالات لهذا الشريط الطاقي مع توضيح مواضع النقاط الحرجة الأربع.



شكل (6.16): كثافة الحالات لبلورة مكعبة (sc) مع بيان مواضع النقاط الحرجة.

ومما تقدم نرى بأن معرفة الشريط الطاقي $E(k)$ (أي حساب كيفية تغير الطاقة مع المتجه الموجي k داخل منطقة برلوان الأولى) ضرورية لحساب كثافة

الحالات لهذا الشريط $D(E)$ نظريًا وذلك من خلال اجراء التكامل (6.84) فوق منطقة برلوان الأولى. وبعد ذلك تتم المقارنة مع النتائج التجريبية لحساب $D(E)$ ، ومن هذه المقارنة بين الحسابات النظرية والنتائج التجريبية نستطيع الحصول على معرفة أدق عن التركيب البنائي لشرائط الطاقة والفجوات بينها ($D(E) = 0$ داخل الفجوات). وهناك الكثير من التجارب العملية التي نحصل منها على معلومات عن شرائط الطاقة $E_n(k)$ ، ومنها : قياس الحرارة النوعية ، انبعاث وامتصاص الأشعة السينية ، امتصاص وانعكاس الضوء مع وجود مجال مغناطيسي أو بدونه ، الرنين السيكلوتروني، وظاهرة دي هاس – فان الفن وغيرها.

6–11 سطح فيرمي

تشكل الفلزات حوالي 70% من العناصر الموجودة في الجدول الدوري، ولذا كانت البلورات الفلزية أكثر شيوعًا من غيرها. ومن الكميات الهامة التي تمتاز بها الفلزات هي طاقة فيرمي (ϵ_F)، وتعرّف هذه الكمية بأنها ذلك المستوى الطاقي الذي يفصل جميع الحالات المشغولة بالإلكترونات في شرائط الطاقة عن الحالات الفارغة.

وبذلك يكون عدد الحالات المشغولة بالإلكترونات والتي تقل طاقتها عن ϵ_F مساويًا لعدد الإلكترونات في البلورة. أي أن ϵ_F هي أعلى مستوى مملوء بالإلكترونات، فكل المستويات التي طاقتها $\epsilon \le \epsilon_F$ تكون مملوءة بالإلكترونات، بينما تكون المستويات التي طاقتها $\epsilon > \epsilon_F$ غير مشغولة (فارغة).

وفي الفلزات يتقاطع مستوى فيرمي $\epsilon = \epsilon_F$ مع أحد شرائط الطاقة أو مع عدد منها. ويسمى السطح الذي يربط بين جميع النقاط في فضاء k التي تتساوى الطاقة عندها مع طاقة فيرمي (ϵ_F)، يسمى بسطح فيرمي (Fermi surface). وتلعب

خصائص هذا السطح، وكثافة الحالات في المدى الضيق ($\in_F \pm k_B T$) حوله دورًا كبيرًا في تحديد الخصائص التوصيلية للإلكترونات المتواجدة ضمن هذا المدى.

ويمثل سطح فيرمي رياضيًا بواسطة العلاقة:

$$E_n(k) = \in_F$$

ويمكن حل هذه المعادلة بالرسم البياني، حيث يرسم الفرع الشريطي $E = E_n(k)$ في الاتجاهات المختلفة داخل منطقة برلوان الأولى، ومن تقاطع هذه المنحنيات مع الخط $\in = \in_F$ نحصل على قيم k التي تقع على سطح فيرمي (أي k_F)، وتتضح معالم هذا السطح.

ولنأخذ بعض الأمثلة البسيطة لتوضيح العلاقة بين شرائط الطاقة وسطح فيرمي. ونبدأ بالفلزات القلوية (وهي أبسط الفلزات مثل .....Li, Na, K)، وتكون فيها جميع الشرائط الداخلية مملوءة بالإلكترونات، أما شريط التوصيل (وهو من النوع ... ,$2s^1$, $3s^1$, $4s^1$) فيكون مملوءًا إلى النصف لأن الخلية الأولية تشتمل على ذرة واحدة ذات إلكترون واحد في المدار الأخير (s). وعليه فإن الإلكترونات في شريط التوصيل يمكن اعتبارها حرة، ويكون سطح فيرمي في هذه الفلزات القلوية سطحًا كرويًا تقريبًا، ونصف قطر هذا السطح يساوي $k_F = \left(3\pi^2 n\right)^{1/3}$ ، حيث n عدد الإلكترونات في وحدة الحجوم وهي تساوي $n = \frac{2}{a^3}$ ، حيث a هي ضلع الخلية المكعبة العادية (والتي تشتمل على ذرتين إذ هي من النوع bcc). وبذلك نرى بأن نصف قطر سطح فيرمي k_F أصغر من حجم منطقة برلوان الأولى، كما انه أصغر من أقصر مسافة ΓN بين مركز منطقة برلوان والوجه المقابل:

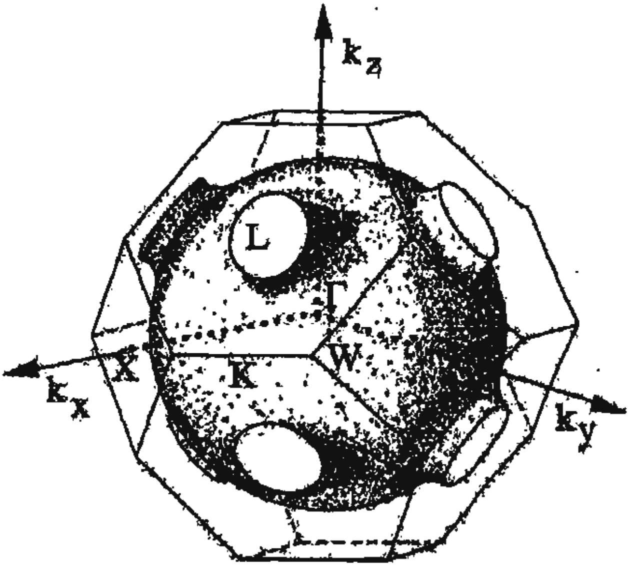
$$k_F = 0.62\left(\frac{2\pi}{a}\right)$$

$$\Gamma N = \left(\frac{2\pi}{a}\right)\sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 0} = 0.707\left(\frac{2\pi}{a}\right)$$

وعليه فإن سطح فيرمي الكروي يقع بالكامل داخل منطقة برلوان الأولى. أي أن الفلزات القلوية هي أكثر الفلزات قرباً من، وتطابقاً مع، نموذج الإلكترونات الحرة. ومع ذلك توجد بعض الانحرافات الطفيفة عن نتائج هذا النموذج والتي تظهر في بعض التجارب لقياس الخصائص التوصيلية مع وجود مجال مغناطيسي، وفي تجارب قياس الكتلة الفعالة (m^*)، ولكن هذه الانحرافات لا تتجاوز بضعة أجزاء من المئه.

ومن الأمثلة الأخرى لبيان العلاقة بين شرائط الطاقة وسطح فيرمي الفلزات النبيلة (noble metals) وهي Cu, Ag, Au. وتتبلور هذه الفلزات على شكل بلورات من النوع (fcc)، وعليه فإن الشبيكة المقلوبة لها هي من النوع (bcc). أما الترتيب الإلكتروني في المدارات الذرية فهي $Cu\left(....3d^{10}4s^{1}\right)$، $Ag\left(....4d^{10}5s^{1}\right)$، $Au\left(....5d^{10}6s^{1}\right)$، فهي فلزات أحادية التكافؤ، وتكون جميع المستويات في شرائط الطاقة الداخلية مملوءة بالإلكترونات وبعيدة عن مستوى فيرمي ولا تؤثر على سطح فيرمي. أما الشرائط العليا من النوع (d) والشريط (s) فهي قريبة من مستوى فيرمي وتتقاطع معه لتشكل سطح فيرمي. وتقع الشرائط (3d) في فلز النحاس تحت مستوى فيرمي وهي شرائط ضيقة ومتداخلة بعضها مع بعض، كما أنها تختلط مع الشريط (4s) عند بعض قيم k القريبة من مركز منطقة برلوان الأولى. وحيث أن الشريط (4s) يكون مملوءًا إلى النصف (إلكترون واحد من كل ذرة واحدة)، فإن سطح فيرمي يكون سطحاً كروياً نصف قطره يساوي k_F. وبما أن $k_F = 0.78\left(\frac{2\pi}{a}\right)$ للفلزات أحادية التكافؤ والمتبلورة على النحو (fcc)، فإن سطح فيرمي الكروي يقع داخل منطقة برلوان الأولى لأن جميع المسافات من مركز منطقة برلوان إلى النقاط التي تقع على سطح منطقة برلوان هي أكبر من (k_F)، ما عدا النقطة في الإتجاه <111> حيث يمر السطح قريباً جدًامن حدود منطقة برلوان.

ولكن التفاعل بين الإلكترونات في الشريط (4s) وبين الإلكترونات في الشرائط (3d) يؤدي إلى تعديلات على سطح فيرمي بحيث يلامس بل يقطع حدود منطقة برلوان عند الأوجه السداسية في الاتجاه <111>. وبناء على هذه الصورة فإن سطح فيرمي للفلزات النبيلة يكون كروياً تقريباً مع فتحات صغيرة على شكل "رقبة" نصف قطرها لا يتجاوز $0.2k_F$ (انظر الشكل 6.17)



شكل (6.17): منطقة برلوان لبلورة (fcc) وبداخلها سطح فيرمي لفلز النحاس.

أما الفلزات ثنائية التكافؤ مثل Be, Mg, Ca, Sr فإن الترتيب الإلكتروني في المدارات الذرية هو $2s^2, 3s^2, 4s^2, 5s^2$ ، أي أن الكترونات التكافؤ هي اثنان من كل ذرة. وعليه فإن أعلى شريط طاقي هو من النوع (s) ويكون مملوءًا بالإلكترونات. أي أن شرائط الطاقة في هذه الفلزات أما مملوءة بالإلكترونات أو فارغة، وعليه فإنها قد تكون موادًا عازلة لو لم يكن هناك تداخل بين الشرائط.

ولكن هذا التداخل موجود بين شريط التوصيل الفارغ وشريط التوصيل المملوء مما يؤدي إلى انتقال بعض الإلكترونات من الشريط المملوء إلى جيوب في الشريط الفارغ تاركةً مستويات فارغة (ثقوب) في الشريط المملوء. أي أن نواقل التيار هي إلكترونات في شريط التوصيل الثاني وثقوب في شريط التوصيل الأول.

وفي هذا النوع من الفلزات يكون حجم كرة فيرمي مساوياً تقريباً لحجم منطقة برلوان الأولى إذا أن $k_F = 0.985\left(\frac{2\pi}{a}\right)$. وعليه فإن سطح كرة فيرمي يتقاطع مع وجوه (حدود) منطقة برلوان الأولى، ويكون شكل سطح فيرمي معقداً داخل منطقة برلوان الأولى كما تقع أجزاء منه داخل منطقة برلوان الثانية.

6–12 طيف الطاقة للإلكترونات تحت تأثير مجال مغناطيسي

إن التجارب العلمية التي تستخدم في تحديد شكل السطوح المتساوية الطاقة في فضاء (k) تقوم على أساس وضع البلورات تحت تأثير قوى خارجية تؤثر في اتجاهات مختلفة بالنسبة لمحاور البلورة.

وبذلك يمكن متابعة حركة الإلكترونات التي يقع المتجه الموجي لها في اتجاهات مختلفة. ومن قياس نفس الظاهرة الفيزيائية في اتجاهات بلورية مختلفة نستطيع الحصول على معلومات تكفي لمعرفة شكل سطح فيرمي (في الفلزات) ومعرفة السطوح المتساوية الطاقة في بعض أشباه الموصلات.

وفي معظم هذه التجارب العملية يستخدم المجال المغناطيسي كقوة خارجية تؤثر على البلورة في اتجاهات عديدة. ويؤثر المجال المغناطيسي على الإلكترونات بما يعرف بقوة لورنتز، كما يؤدي إلى تكميم طاقة الحركة المدارية (orbital) في المستوى المعامد له.

وبالرجوع إلى معادلة الحركة للإلكترونات داخل البلورات فإنا نحصل على

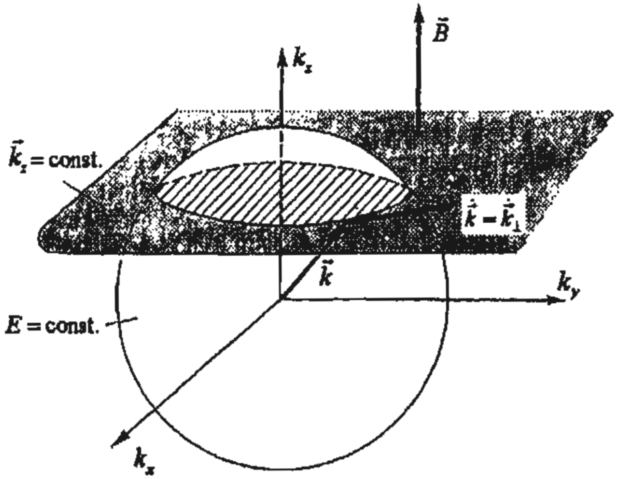
$$\hbar\dot{k} = F = e\vec{\upsilon}\times\vec{B} \quad ....\ (6.90)$$

حيث υ سرعة الإلكترون، B شدة المجال المغناطيسي.

وبما أن المتجه $\vec{\upsilon}$ يكون دائماً معامداً للسطح المتساوي الطاقة في فضاء k $\left(\upsilon = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E_n(k)\right)$، فإن قوة لورنتز ($e\vec{\upsilon}\times\vec{B}$) تكون مماساً لهذا السطح. وبما أن هذه القوة ($\hbar\dot{k}$) تكون أيضاً معامدة على المجال B، فإن ذلك يعني بأن الإلكترون في الفضاء (k) يتحرك فوق السطح المتساوي الطاقة وفي مدار يقع في مستوى يعامد اتجاه المجال B.

ولو كان اتجاه المجال موازياً للمحور z (أي $B \parallel z$) فإن رأس المتجه k للإلكترون يرسم مساراً هو المنحنى الناتج عن تقاطع السطح المتساوي الطاقة (E = const.) مع المستوى $k_z = \text{const}$ المعامد للمجال (k_Z هي مركبة المتجه k الموازية لإتجاه المجال). ويكون هذا المنحنى دائرياً إذا كان السطح المتساوي الطاقة كروياً. (انظر الشكل 6.18).

ولكن أشكال السطوح المتساوية الطاقة تختلف باختلاف البلورات، وتكون أشكال البعض منها معقدة وممتدة في عدة مناطق من مناطق برلوان. ولذا فإن مسارات الإلكترونات فوق هذه السطوح على أنواع: مسارات مغلقة ضمن منطقة برلوان الأولى، أو مسارات مغلقة تمتد فوق عدة مناطق من مناطق برلوان، أو مسارات مفتوحة غير مغلقة في فضاء k.



شكل (6.18): تمثيل حركة الإلكترونات في الفضاء k

تحت تأثير مجال مغناطيسي $B \| z$.

ومن العلاقة السابقة يمكن أن نرى العلاقة بين مسار الإلكترون في الفضاء الحقيقي (فضاء r) وبين المسار في الفضاء k. ونحن نعرف بأن الإلكترون في الفضاء الحقيقي يدور حول اتجاه المجال B في مدار عمودي على المجال. وهذا يشبه المدار الذي يرسمه المتجه k في الفضاء k. أي أن المدارين في الفضاء r وفي الفضاء k متشابهان. ومن العلاقة (6.90) نجد أن

$$\hbar \dot{k} = e \ \dot{r} \times B$$
$$k = \frac{e}{\hbar} r \times B \qquad \text{....................} \ (6.91)$$

فالمساران إذن متشابهان في الشكل مختلفان في الحجم، ويمكن الحصول على المسار في فضاء k بإدارة المسار في الفضاء r زاوية مقدارها $\frac{\pi}{2}$ حول اتجاه B، ثم الضرب بالمقدار $\left(\frac{eB}{\hbar}\right)$.

ويمكن حساب الزمن الدوري (T) للمدارات المغلقة باستخدام العلاقة (6.91)، وذلك.

$$T=\oint dt=\oint\frac{dk}{\dot{k}}=\oint\frac{\hbar dk}{e\upsilon\times B}=\oint\frac{\hbar dk}{e\upsilon_{\perp}B} \quad (6.92)$$

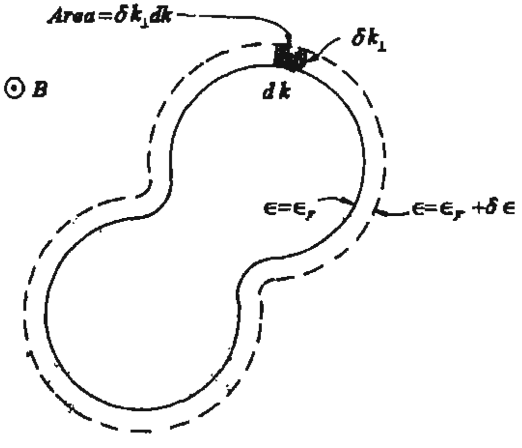
حيث $\upsilon_{\perp}$ هي مركبة السرعة في المستوى المعامد للمجال B، وهي تساوي

$$\upsilon_{\perp}=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial\in}{\partial k_{\perp}} \quad (6.93)$$

حيث $k_{\perp}$ هي المسافة العامودية بين سطحي الطاقة $\in_F$ و $\in_F+\delta\in$ في المستوى المعامد للمجال. وبالتعويض في (6.92) نجد أن:

$$T=\frac{\hbar^2}{eB}\oint\frac{dk\ \delta k_{\perp}}{\delta\in} \quad (6.94)$$

ويمثل المقدار $\oint dk\ \delta k_{\perp}$ المساحة المظللة بين السطحين (δA) (انظر الشكل 6.19).



شكل (6.19): المدار السيكلوتروني في فضاء k حول سطح فيرمي وفي مستوى معامد للمجال B.

وحيث أن:

$$\frac{\delta A}{\delta \in} \xrightarrow{\delta\in\to 0} \frac{dA}{d\in}$$

فإن الزمن الدوري للمدار يساوي

$$T = \frac{\hbar^2}{eB}\frac{dA}{d\in} \quad \text{.................... (6.95)}$$

حيث A مساحة المدار في الفضاء k.

ويطلق على المدار الإلكتروني حول المجال المغناطيسي اسم المدار السيكلوتروني (cyclotron orbit)، وعليه فإن التردد السيكلوتروني للإلكترون (ω_c) يساوي

$$\omega_c = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi eB}{\hbar^2}\frac{d\in}{dA} \quad \text{.................... (6.96)}$$

وللإلكترونات الحرة فإن المدار يكون دائريًا وتكون $A = \pi k_\perp^2$ كما أن الطاقة في المستوى المعامد للمجال $\in = \frac{\hbar^2}{2m^*}k_\perp^2$، وبالتعويض نجد أن:

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*} \quad \text{.................... (6.97)}$$

وبالمقارنة نستطيع أن نعرف الكتلة الفعالة m^* في المدار السيكلتروني:

$$m_c^* = \frac{\hbar^2}{2\pi}\frac{dA}{d\in} \quad \text{.................... (6.98)}$$

وهذه الكتلة هي من خواص المدار وهي تتناسب مع معدل المشتق $\left(\frac{d\in}{dk_\perp}\right)^{-1}$ فوق المدار. أما الكتلة الفعالة التي عرفناها سابقًا فتعتمد على المشتق $\left(\frac{\partial^2\in}{\partial k^2}\right)$ عند نقطة معينة في فضاء k.

ولا تتساوى الكتلتان إلا في حالة الإلكترونات الحرة عندما $\in=\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

أما التردد السيكلوتروني ω_c فيعتمد على شكل سطح فيرمي، وقد تختلف ω_c لمقاطع مختلفة لسطح فيرمي معامدةً للمجال. أما للسطح الكروي فإن ω_c لها نفس القيمة للمقاطع المختلفة.

أ- المعالجة الكمية لمستويات طاقة الإلكترونات تحت تأثير مجال مغناطيسي

وبعد هذا الوصف السريع للمدار الذي يسلكه الإلكترون تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي، نبدأ بدراسة حركة الإلكترون في الفضاء k تحت تأثير مجال مغناطيسي B باستخدام ميكانيكا الكم حتى يتبين لنا بأن طاقة الإلكترون مكممة في المستوى المعامد للمجال، ولا تتأثر في الاتجاه الموازي للمجال.

ويكون الزخم للجسيم المشحون الموجود في مجال مغناطيسي على النحو:

$$p = mv - eA \quad .... (6.99)$$

حيث A هو الجهد الكهرومغنطيسي المتجه، والذي يشتق منه المجال B ($B = \nabla \times A$)، وحيث أن الهاملتونيون H للجسيم الحر يساوي طاقة الحركة فإن

$$H = \frac{1}{2m}(p + eA)^2 \quad ....(6.100)$$

ونختار المتجه A بحيث يكون $\nabla \cdot A = 0$ ، وبحيث يكون المجال المغناطيسي B في الاتجاه z، وهذا الاختيار هو (اختيار لانداو).

$$\vec{A}(r) = (-By, 0, 0)$$

ومن الواضح أن:

$$\vec{\nabla} \times \vec{A} = B(0,0,1)$$

ونبدأ المعالجة بأن نأخذ الحركة في بعدين (x, y) عندما يكون $B \parallel z$ ، وفي هذه الحالة فإن

$$H = \frac{1}{2m}\left(p_x - eBy\right)^2 + \frac{1}{2m}p_y^2 \quad ....(6.101)$$

ومن الواضح أن الهاملتونيون لا يشتمل على المتغير x ، ولذا فإن $\left[H, p_x\right] = 0$ ، أي أن p_x ثابت من ثوابت الحركة ويأخذ جميع القيم الممكنة للمتجه k_x ($p_x = \hbar k_x$).

ويمكن إعادة كتابة الهاملتونيون على النحو

$$H = \frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_c^2\left(y - y_0\right)^2 \quad .... (6.102)$$

إذا عرّفنا الكميات ω_c, y_0 كما يلي

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \quad ; \qquad y_0 = \frac{\hbar}{eB}k_x \quad .... (6.103)$$

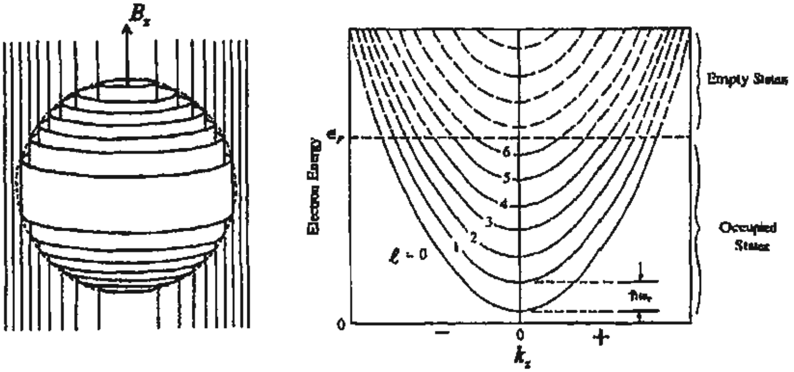
حيث يسمى المقدار ω_c بالتردد السيكلوتروني، بينما يمثل المقدار y_0 مركز المدار.

والمعادلة (6.102) هي الهاملتونيون المعروف لجسيم يتحرك حركة توافقية بسيطة (SHO) بتردد يساوي ω_c مع إزاحة مركز الاهتزاز إلى y_0 . وعليه فإن القيم المكممة للطاقة الاهتزازية في المستوى (x, y) هي:

$$E_\ell = \left(\ell + \tfrac{1}{2}\right)\hbar\omega_c \quad .... (6.104)$$

حيث $\ell = 0,1,2,3,....$. وتسمى هذه القيم (مستويات لانداو (Landau Levels)) ، وتفصل هذه المستويات عن بعضها البعض نفس المسافة $\hbar\omega_c$.

أي أن طاقة الحركة التي كانت تأخذ قيمًا مستمرة $E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2 + k_y^2\right)$ أصبحت (تحت تأثير المجال المغناطيسي) مكممة فيما يعرف بمستويات لانداو (انظر الشكل 6.20)



(a) (b)

شكل (6.20)

a– الحالات المشغولة في فضاء k للإلكترونات الحرة في مجال مغناطيسي وهي تقع على سطوح اسطوانات تشترك في المحور الموازي للمجال B. ويحدد سطح فيرمي مدى إشغال هذه الاسطوانات.

b– مستويات لانداو في بعد واحد (z) للإلكترونات الحرة في مجال مغناطيسي.

أي أن الحالات الإلكترونية التي كانت موزعة بانتظام في فضاء k وفي المستوى $(k_x k_y)$ قد أعيد ترتيبها وأصبحت مجمّعة في حلقات دائرية على سطح اسطواني هي مدارات لانداو. ويبقى العدد الكلي للحالات ثابتًا ولكنه أعيد توزيعه فقط.

أما الدوال الموجية المقابلة لقيم الطاقة في (6.104) فهي:

$$\psi_{\ell k_x} = \frac{1}{\sqrt{L_x}} e^{ik_x x} H_\ell(y - y_0)$$

حيث L_x طول العينة في الاتجاه x، والدوال $H_\ell(y - y_0)$ هي دوال هيرمايت (Hermite) المعروفة للجسيم المهتز حركة توافقية بسيطة.

وحيث أن طاقة مستويات لانداو لا تعتمد على k_x، فإن درجة التشعب (degeneracy) لهذه المستويات تساوي عدد قيم k_x الممكنة. وإذا اشترطنا أن لا يخرج مركز المدار عن طول العينة في الاتجاه y، أي:

$$0 < y_0 < L_y$$

فإن:

$$0 < k_x < \frac{eB}{\hbar} L_y$$

وعليه فإن عدد قيم k_x الممكنة (والتي تمثل عدد مراكز المدارات ضمن مساحة العينة) يساوي

$$N_\ell = \frac{L_x}{2\pi} \cdot \frac{eB}{\hbar} L_y = \frac{e}{h} BA \quad \text{....................} \quad (6.105)$$

حيث $A = L_x L_y$ هي مساحة سطح العينة.

أي درجة التشعب لمستوى لانداو تتناسب طرديًا مع المجال المغناطيسي. وحيث أن المقدار $\Phi = BA$ يمثل الفيض المغناطيسي (flux) داخل العينة فإن الكمية $\left(\frac{h}{e}\right)$ تعتبر الوحدة الطبيعية للفيض المغناطيسي حيث يمكن كتابة N_ℓ على النحو

$$N_\ell = \frac{\Phi}{\left(h/e\right)} = \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

وهذه الوحدة تساوي:

$$\Phi_0 = \frac{h}{e} = 4.136 \times 10^{-15} \ \text{Tesla} \cdot m^2$$

ولما كانت درجة التشعب N_ℓ تتناسب طرديًا مع المجال فإن عدد الحالات في المستوى الواحد من مستويات لانداو يزداد مع زيادة شدة المجال. إذا زادت شدة المجال B حتى أصبح عدد الحالات في المستوى الأدنى ($\ell = 0$) يساوي عدد الإلكترونات في وحدة المساحة للعينة ($n_s = \frac{N}{A}$)، فإن جميع الإلكترونات تكون موجودة في المستوى الأدنى فقط، ويحصل ذلك عندما $2N_\ell = N$ أو $2\frac{e}{h}B_0 A = N$

حيث N عدد الإلكترونات في السطح. أي عندما تكون قيمة المجال B_0 تساوي $B_0 = \frac{1}{2} n_s \frac{h}{e}$.

وبعد هذه المعالجة للحركة في بعدين، نكمل المعالجة بأن نأخذ الحركة في ثلاثة ابعاد تحت تأثير المجال المغناطيسي.

وعندئذ فإن الهاملتونيون الذي يصف حركة الإلكترون هو:

$$H = \frac{1}{2m}\left(\bar{p} + e\bar{A}\right)^2 = \frac{1}{2m}\left(p_x - eBy\right)^2 + \frac{1}{2m}p_y^2 + \frac{1}{2m}p_z^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.106)$$

ومن الواضح أن حركة الإلكترون في الاتجاه الموازي للمجال (الاتجاه z) تبقى كما كانت قبل وجود المجال، وأن ليس للمجال أي أثر عليها، وأن k_z تأخذ القيم العادية شبه ـــ المستمرة ($k_z = \frac{2\pi}{L_z} m$ حيث ....m = 0,1,2,3). وبمقارنة الهاملتونيون في ثلاثة أبعاد مع الهاملتونيون في بعدين نستطيع أن نكتب القيم الصحيحة لطاقة الإلكترون على النحو

$$E_{L,k_z} = \left(l + \tfrac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.107)$$

أي أن شريط الطاقة ذا القيم المستمرة في ثلاثة أبعاد ($E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$) قد انفصل إلى مجموعة من الشرائط ذات البعد الواحد (الاتجاه z)، ويفصل هذه

الشرائط الأحادية البعد عن بعضها البعض مسافات متساوية كل منها يساوي $\hbar\omega_c$.
وتسمى هذه الشرائط الأحادية شرائط لانداو الجزئية (Landau Subbands)، أي يبقى اعتماد الطاقة في اتجاه المجال كما كان قبل وجود المجال ($E(k_z)$). أما الطاقة في المستوى المعامد للمجال فتصبح مكممة وتأخذ قيمًا محددة فقط ($E = (l + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$). لذا فإن الأعداد الكمية التي تصف حالات الإلكترون مع وجود المجال المغناطيسي هي عدد لانداو ($l = 0,1,2,\ldots$)، والمركبة k_z للمتجه الموجي في اتجاه المجال.

وفي ضوء هذا التغير الجذري في كيفية اعتماد الطاقة على المتجه الموجي $\vec{k}$، فإن السطوح المتساوية الطاقة في الفضاء تتغير عما كانت عليه في حالة عدم وجود المجال المغناطيسي. فإذا كان السطح المتساوي الطاقة كرويًا (عندما $B = 0$)، فإننا نحصل على السطح المتساوي الطاقة في الاتجاه المعامد للمجال من خلال تقاطع المستوى $k_z = \text{const.}$ مع السطح الكروي (عندما $B = 0$). ولورمزنا للطاقة في المستوى المعامد للمجال بالرمز $E_\perp$ حيث $E_\perp = (l + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$، فإن السطح المتساوي الطاقة $E_\perp = \text{const.}$ يحدده التقاطع بين السطح الكروي والمستويات

$$k_z = \left[\frac{2m^*}{\hbar^2}(E - E_\perp)\right]^{\frac{1}{2}} = \text{const.} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6.108)$$

عندما $B \neq 0$

وعليه فإن السطوح $E_\perp = \text{const.}$ هي اسطوانات محاورها موازية لاتجاه المجال (z)، ومقاطعها الدائرية ذات مساحات (A_l) مكممه. ويمكن حساب A_l من معرفتنا بأن الطاقة في المستوى المعامد مكممة، أي

$$E_\perp = \frac{\hbar^2}{2m^*}k_\perp^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(k_x^2 + k_y^2\right) = \left(l + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6.109)$$

ولما كانت المساحة للمدار "l" تساوي

$$A_l = \pi\left(k_x^2 + k_y^2\right)$$

فإن هذه المساحة تساوي (بالتعويض من 6.109)

$$A_l = 2\pi\left(l + \tfrac{1}{2}\right)\frac{eB}{\hbar} \quad \text{.................... (6.110)}$$

ويوضح الشكل (6.20) هذه السطوح المتساوية الطاقة (الاسطوانات) والمساحات المكممة A_l في الفضاء k.

أما توزيع الحالات على هذه السطوح الاسطوانية فيعتمد على كثافة الحالات D(E) عند وجود المجال المغناطيسي B. وقد وجدنا هذه الكثافة في حالة عدم وجود المجال المغناطيسي (B = 0) وهي تساوي

$$D(E)dE = \frac{V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} dE \quad \text{.................... (6.111)}$$
$$= CE^{1/2} dE$$

حيث:

$$C = \frac{V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

كما وجدنا عدد الحالات التي يشتمل عليها كل مدار من مدارات لانداو في المستوى المعامد للمجال المغناطيسي (عندما $B \neq 0$)، وهذا العدد يساوي (معادله 6.105):

$$N_l = \frac{e}{h} BA$$

حيث A هي مساحة العينة في مستوى معامد للمجال.

أما كثافة الحالات في الاتجاه k_z الموازي للمجال فلا يطرأ عليه أي تغيير وهي تساوي:

$$D_l(k_z) = \frac{L_z}{2\pi} dk_z$$

$$D_l(E_z) = L_z \frac{(2m^*)^{1/2}}{h} E_z^{-1/2}$$

حيث:

$$E_z = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}$$

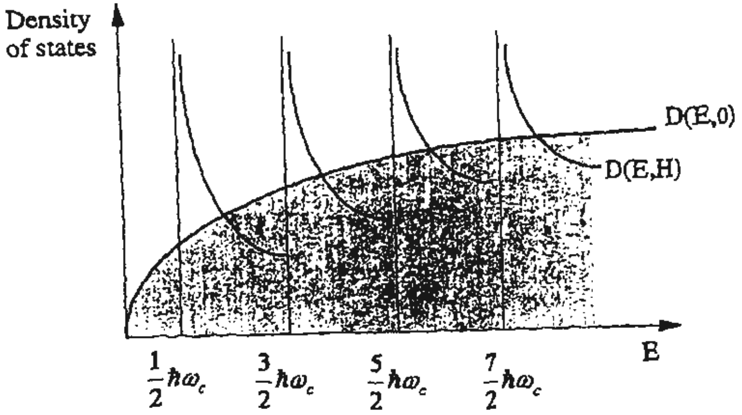
وهذه الكثافة هي كثافة الحالات في بعد واحد. وعليه فإن كثافة الحالات للطاقة E_{l,k_z} (معادله 6.107)، بعد اخذ عدد الحالات في مستوى لانداو (l) تساوي:

$$D_l(E,B) = L_z \frac{(2m^*)^{1/2}}{h}\left[E-\left(l+1/2\right)\hbar\omega_c\right]^{-1/2} . N_l$$

$$= \frac{eB}{h} V \frac{(2m^*)^{1/2}}{h}\left[\left[E-\left(l+1/2\right)\hbar\omega_c\right]^{-1/2}\right]$$

$$D(E,B) = \frac{1}{2}\hbar\omega_c C \frac{1}{\sqrt{E-\left(l+1/2\right)\hbar\omega_c}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.112)$$

ومن هذه النتيجة نرى بأن كثافة الحالات تصبح (مع وجود B) ذات قيمة كبيرة جدًا عند حافة أي شريط من شرائط لانداو الأحادية البعد، وتتناقص على النحو $E^{-1/2}$ بعيدًا عن الحافة (انظر الشكل 6.21).



شكل (6.21): كثافة الحالات للغاز الإلكتروني عند وجوده في مجال مغناطيسي وعند غياب المجال.

إضافة إلى هذا التغير الأساسي الهام في كثافة الحالات، فإن المجال المغناطيسي يؤدي أيضًا إلى إزاحة الحافة الدنيا لشريط التوصيل مسافة مقدارها $\frac{1}{2}\hbar\omega_c$ إلى الأعلى، وإلى إزاحة الحافة العليا لشريط التكافؤ مسافة مقدارها $\frac{1}{2}\hbar\omega_c'$ إلى أسفل (تذكر أن $\omega_c \neq \omega_c'$ لأن الكتلة m_c^* في شريط التوصيل تختلف عن الكتلة m_v^* في شريط التكافؤ).

وسوف نرى بأن الزيادة الحادة في قيمة D(E,B) عند حافة كل مستوى من مستويات لانداو ستؤدي إلى تغير دوري منتظم في بعض الخواص الفيزيائية المغناطيسية منها والضوئية لبعض المواد (الفلزات وأشباه الموصلات).

ذكرنا بأن المسافة بين مستويات لانداو (بين المستوى l والذي يليه) تساوي

$$\hbar\omega_c = \frac{\hbar e}{m}B = 0.116B \ \text{meV}$$

أو:

$$\frac{\hbar\omega_c}{B} = 0.116\frac{\text{meV}}{\text{Tesla}}$$

$$\begin{pmatrix} 1\text{Tesla} = 10^4\ \text{gauss} \\ 1\text{meV} = 10^{-3}\text{eV} \end{pmatrix}$$

ولو أخذنا مجالاً شدته 10T فإن $\hbar\omega_c = 1.16\text{meV}$ وهي طاقة صغيرة جدًا بالنسبة لطاقة فيرمي (سطح فيرمي الكروي). لذا فإننا نتوقع أن يكون عدد السطوح الاسطوانية داخل سطح فيرمي الكروي كبيرًا ، وتكون الإلكترونات مستقرة في الحالات المتوفرة على هذه السطوح. وإذا أخذنا بزيادة شدة المجال B فإن هذه المسافة $\hbar\omega_c$ بين السطوح تزداد كما أن عدد الحالات المتوفرة على السطح الواحد يزداد. كذلك فإن نصف قطر كل من هذه الاسطوانات يزداد تدريجيًا ، وعندما يصبح نصف قطر احد السطوح اكبر من نصف قطر سطح فيرمي الكروي فإن هذا السطح يبدأ بالخروج من حدود سطح فيرمي ويتم تفريغه من الإلكترونات التي تنتقل إلى السطح الذي قبله ولا زال داخل سطح فيرمي. ومع استمرار زيادة شدة المجال B فإن هذه السطوح الاسطوانية تخرج بالتوالي واحدًا بعد الآخر خارج سطح فيرمي وتكون مفرغة من الإلكترونات لأن المستويات الأعلى طاقةً من طاقة فيرمي تكون فارغة غير مشغولة بالإلكترونات.

ويجدر بنا أن نتذكر بأن جميع الحالات المتوفرة على السطوح الاسطوانية $\sum_l D(E,B)$ تساوي في مجموعها الحالات التي كانت متوفرة داخل سطح فيرمي الكروي (عندما $B = 0$). أي أن ما حصل عند وجود B هو إعادة توزيع لهذه الحالات، إذ جعلها المجال موزعة على السطوح الاسطوانية في فضاء k بدلاً من وجودها بشكل شبه – متصل داخل سطح فيرمي الكروي.

ب- ظاهرة دي هاس فان الفن

لقد بينا في البند السابق بأن مستويات لاندو في الفضاء $\vec{k}$ تمثل مستويات الطاقة المكممة للإلكترونات عند وجودها تحت تأثير مجال مغناطيسي B. وتتألف هذه الطاقة من جزئين: الطاقة في المستوى المعامد للمجال المغناطيسي ($E_\perp$) وهي مكممة وتساوي $E_\perp = \left(l + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c$ ، ثم الطاقة في الاتجاه k_z الموازي للمجال وهذه تبقى كما كانت قبل وجود المجال أي $E_z = \dfrac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}$. ولذا تكون السطوح المتساوية الطاقة ($E_\perp = \text{const.}$) على هيئة اسطوانات متداخلة حول المحور $k_z \left(l = 0,1,2,3....\right)$ ومقاطعها المعامدة للمجال هي المساحة الدائرية الناتجة عن تقاطع المستوى $k_z = const$ مع سطح فيرمي عند كل قيمة من قيم l. وقد وجدنا أن مساحة هذه المقاطع مكممة أيضاً؛ وأن الفرق في المساحة بين المقطع l والمقطع الذي بعده (l +1) يساوي مقدارًا ثابتاً لا يعتمد على l:

$$A_{l+1} - A_l = \frac{2\pi e B}{\hbar}$$

(انظر المعادلة 6.110)

وفي العادة يكون عدد هذه السطوح الأسطوانية داخل سطح فيرمي الكروي كبيرًا (عندما $B \sim 1\,\text{Tesla}$). وعند زيادة شدة المجال المغناطيسي تدريجياً فإن نصف قطر مستوى لانداو الأسطواني يزداد أيضًا إلى أن يصبح مساويًا لنصف قطر فيرمي، وعندئذ فإن هذا السطح الأسطواني يخرج من داخل سطح فيرمي وتتركه الإلكترونات التي كانت فوقه لتحل في المستويات الأخرى الباقية داخل سطح فيرمي والتي ازداد فيها عدد الحالات مع زيادة B.

وتتكرر هذه العملية (عملية خروج مستويات لانداو من داخل سطح فيرمي الكروي) مع الاستمرار في زيادة شدة المجال B. ومع هذا الخروج المتوالي لمستويات لانداو من خلال سطح فيرمي، فإن تذبذبًا منتظمًا يحصل في متوسط الطاقة الكلية للإلكترونات، ويكون هذا التذبذب أعظم ما يمكن عند لحظة مرور السطح الأسطواني خارج سطح فيرمي لأن التغير في كثافة الحالات D (E, B) يكون كبيرًا عند ذلك.

وسبب هذا التذبذب في طاقة الإلكترونات، أن الطاقة الكلية لجميع الإلكترونات في مستويات لانداو الواقعة تحت طاقة فيرمي (ϵ_F) تزداد مع زيادة المجال المغناطيسي (حيث تزداد $\hbar\omega_c$) إلى أن تصل طاقة أعلى مستوى مملوء بالإلكترونات إلى طاقة فيرمي ϵ_F ، ويخرج هذا المستوى من سطح فيرمي، فتنتقل الإلكترونات التي كانت فيه إلى المستويات الأدنى داخل سطح فيرمي مما يؤدي إلى انخفاض في قيمة الطاقة الكلية للإلكترونات. وبعد ذلك (عندما تصبح ϵ_F بين مستويين متجاورين من مستويات لانداو) تزداد هذه الطاقة قليلاً ثم تنخفض مرة أخرى عندما يصل المستوى التالي إلى سطح فيرمي ويخرج منه وهكذا تتكرر العملية.

وعند لحظة خروج السطح الأسطواني تكون مساحة المقطع الأسطواني تساوي اكبر مساحة على مقطع سطح فيرمي، أي عندما :

$$A_l = \pi k_F^2 = A_F \quad .... (6.113)$$

حيث k_F نصف قطر سطح فيرمي

وبالتعويض في المعادلة (6.110)، نحصل على:

$$\frac{1}{B}=\frac{2\pi e}{\hbar}\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)}{A_F}$$

أو:

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right)=\frac{2\pi e}{\hbar}\frac{1}{A_F} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.114)$$

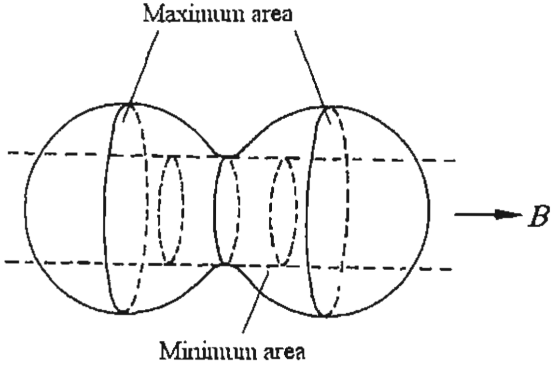
أي أن فترة التكرار للتذبذبات المنتظمة في طاقة الإلكترونات تتناسب عكسيًا مع مساحة المقطع لسطح فيرمي المعامد للمجال. وهذه نتيجة عامة تنطبق سواء كان سطح فيرمي كرويًا أو غير كروي أو مؤلفًا من أجزاء متصلة.وذلك لأن المساهمة الكبرى في التذبذبات المشاهدة تجريبيًا تأتي من الإلكترونات الموجودة في المقطع الأكبر مساحة أو الأصغر مساحة (A_{max} or A_{min}) المعامد للمجال المغناطيسي، وسبب ذلك أن عدد المقاطع المتوازية بجوار A_{max} ، A_{min} ولها نفس المساحة تقريبًا أكبر من عددها بجوار المقاطع الأخرى. (ويتفق هذا الاستنتاج مع معرفتنا بأن الإلكترونات التي تكون طاقتها قريبة جدًا من طاقة فيرمي هي التي تساهم بشكل فعال في تحديد الخواص الفيزيائية للمادة).

وعليه فإن المعادلة السابقة يمكن كتابتها على النحو

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right)=\frac{2\pi e}{\hbar}\frac{1}{A_{max}} \quad or \quad \frac{2\pi e}{\hbar}\frac{1}{A_{min}}$$

أي أننا قد نشاهد أكثر من نوع واحد من التذبذبات بعضها ذات تردد عال وبعضها الآخر ذات تردد منخفض. ومن خلال تغيير اتجاه المجال المغناطيسي بالنسبة لمحاور البلورة ومشاهدة هذه التذبذبات في الاتجاهات المختلفة للمجال، ثم إيجاد تردد كل من هذه التذبذبات نستطيع حساب المقاطع العرضية لسطح فيرمي في الاتجاهات المختلفة، وبالتالي يمكن تكوين صورة واضحة لسطح فيرمي في الفضاء k.

ويمثل الشكل (6.22) توضيحًا للمساحات الحدّية (extremal) الكبرى والصغرى على سطح فيرمي.



شكل (6.22): المساحة الكبرى والمساحة الصغرى للمدار السيكلوتروني فوق جزء من سطح فيرمي.

ومن الواضح من المعادلة (6.114) أنه كلما ازدادت مساحة المقطع الحدية نقصت الفترة الدورية (period) وارتفع التردد مما يتطلب مجالاً مغناطيسياً أكبر لتحليل التذبذبات المرافقة وتوضيحها.

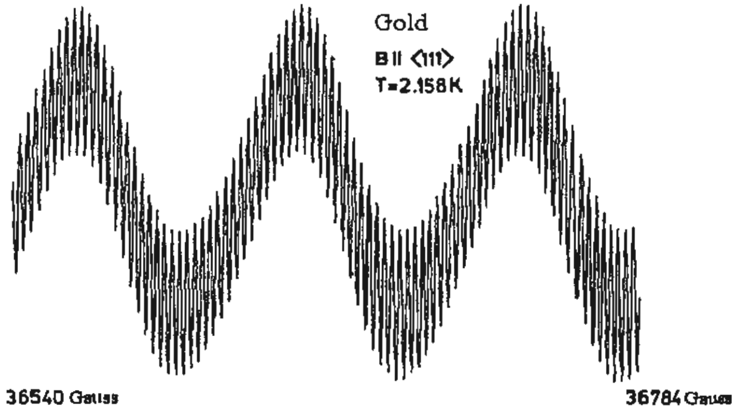
ومن الناحية العملية فإن التجارب العملية لا تُصمم لقياس الطاقة مباشرة، ولكنها مصممة لقياس شدة التمغنط (magnetization) داخل العينة، وذلك لأن شدة التمغنط M تساوي:

$$M = -\frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial B} \quad \text{..................} (6.115)$$

حيث F الطاقة الحرة.

وبما أن F = E – TS فإن $F \cong E$ عند درجات الحرارة المنخفضة جداً؛ ولذلك فإن قياس M هو مقياس لكيفية تغير الطاقة E مع التغير في شدة المجال المغناطيسي

$\left(M = -\dfrac{\partial E}{\partial B}\right)$. ويمثل الشكل (6.23) التذبذبات في M مع تغير المجال المغناطيسي B لفلز الذهب عندما يكون B في الاتجاه <111>. ويظهر بوضوح بأن هناك ترددين: التردد العالي وهو مرتبط مع المدار ذي المساحة الكبرى فوق سطح فيرمي، والتردد المنخفض وهو مرتبط مع المدار ذي المساحة الصغرى. ويمكن حساب النسبة $\dfrac{A_{max}}{A_{min}}$ إذا حسبنا عدد الدورات ذات التردد العالي الموجودة داخل الدورة الواحدة ذات التردد المنخفض.



الشكل (6.23): تذبذبات (دي هاس – فان الفن) للقابلية المغناطيسية لفلز الذهب. وهناك ترددان واضحان أحدهما بطئ والثاني سريع.

وتسمى هذه التذبذبات في M بإسم (دي هاس– فان الفن) (De Haas – Van Alphen oscillations) نسبة إلى أول من اكتشفها.

وللحصول على تذبذبات واضحة المعالم يجب أن يتوفر شرطان:

- أن تكون درجة حرارة العينة منخفضة جدًا بحيث أن $k_BT << \hbar\omega_c$ اي أن تكون الطاقة الحرارية أقل من المسافة بين مدارين متجاورين من مدارات لانداو.

- أن تكون مدارات لانداو واضحة الحدود (sharp)، أي أن تكون $\omega_c \tau >> 1$ حيث يمثل τ متوسط الزمن بين تصادمين متتاليين للإلكترون، ويعني ذلك أن يكمل الإلكترون أكثر من دورة واحدة حول المدار قبل أن يحصل له تصادم. ويتطلب ذلك أن يكون تركيز الشوائب في البلورة قليلاً، وأن تكون درجة الحرارة منخفضة حتى يكون عدد الفونونات منخفضاً. وعلى سبيل المثال إذا استخدمنا مجالاً مغناطيسيًا شدته (10T) فإن درجة الحرارة المناسبة لمشاهدة هذه التذبذبات في فلز النحاس مثلاً تكون $T << \frac{\hbar eB}{k_B \; m^*} \cong 13K$

وعليه فإن درجة الحرارة المناسبة تكون حوالي 1.3K.

كذلك فإن الزمن τ يجب أن يكون $\tau << \frac{1}{\omega_c} \cong 6\times10^{-13}$

أي أن زمن التصادم المناسب يكون حوالي 10^{-14} sec، مما يتوجب استخدام عينات نقية نسبيًا لا تتجاوز كثافة الشوائب فيها $10^{25} m^{-3}$.

مسائل

1- إذا كانت العلاقة بين الطاقة E والمتجه الموجي لإلكترونات التكافؤ في بلورة خطية في بعد واحد على النحو

$$E = A - 2B\cos ka$$

حيث A,B ثوابت، a ثابت البلورة، فجد ما يلي:

(i) عرض الشريط الكافي

(ii) كيف تعتمد كثافة الحالات D(E) على الطاقة E.

(iii) كيف تعتمد E على k عندما ka<<1.

2- في المسألة السابقة جد كيف تتغير الكتلة الفعالة للإلكترون m* على المتجه k. ثم أنشر الدالة E حول النقطة $k=\frac{\pi}{a}$ بدلالة $(k-\frac{\pi}{a})$ وجد الكتلة الفعالة m* عند $k=\frac{\pi}{a}$ وقارن بينهما.

3- خذ شبيكة بلورية مربعة (ثابت الشبيكة a). ثم أرسم دائرة نصف قطرها R داخل منطقة برلوان الأولى في الشبيكة المقلوبة. احسب عدد الإلكترونات التي تحتويها هذه الدائرة بدلالة R. وما قيمة R بوحدات ثابت الشبيكة المقلوبة ($\frac{2\pi}{a}$) عندما يكون عدد الإلكترونات داخل الدائرة يساوي 2, 4, 8.

الفصل السابع
الخصائص الضوئية

الفصل السابع
الخصائص الضوئية

سوف نعالج في هذا الفصل الخصائص المتعلقة بكيفية تفاعل الأجسام الصلبة مع الأمواج الكهرومغنطيسية التي تتروح أطوالها الموجية ضمن المدى الممتد من الأشعة تحت الحمراء(infrared) إلى الأشعة فوق البنفسجية (ultraviolet) مروراً بالطيف المرئي (visible).

أي ضمن المدى:

$\lambda = 1mm \rightarrow \quad \lambda = 100nm$
$\hbar\omega = 1.2\times10^{-3}eV \rightarrow 12.4eV$

ويشتمل هذا التفاعل على عمليات عدة منها امتصاص (absorption) الضوء داخل الجسم الصلب، أو انعكاسه عن السطح، (reflection) أو تشتتة عنه (scattering) أو انبعاثه منه (emission) وظواهر أخرى تتعلق بالتفاعل ما بين الإلكترونات والفونونات. وتتم عملية الإمتصاص نتيجة استثارة العديد من العمليات المختلفة نذكر منها: انتقال الإلكترونات بين شرائط الطاقة، إثارة أو تأين بعض الشوائب، إثارة بعض الإهتزازات البلورية (الفونونات الضوئية)، امتصاص الإلكترونات الحرة للضوء ضمن الشريط الواحد وهذه عملية هامة في الفلزات.

7–1 الكميات الضوئية الماكروسكوبية (*Macroscopic*)

وسوف نبدأ هذا الفصل بتعريف الكميات التي تصف الخصائص الضوئية، وبيان العلاقة بين هذه الكميات وخصائص العزل والتوصيل للمواد مثل معامل العزل (ϵ) (dielectric function) ومعامل التوصيل (σ). وحتى نجعل المعالجة سهلة

نفترض أن المادة متجانسة (homogeneous) وغير مغناطيسية ($\mu = \mu_{\circ}$) مع عدم وجود تيارات أو شحنات كهربائية خارجية. كما نفترض أن تكون استجابة المادة لتأثير المجال عليها استجابة خطية، بمعنى أن تكون التغيرات الحاصلة على الشحنات أو التيارات الداخلية الناشئة بالتأثير، أن تكون هذه تتناسب طرديًا مع المجال الكهربائي للموجة الكهرومغناطيسية وأن تتبع المجال في كيفية اعتماده على الزمن.

وضمن هذه الشروط فإن معادلات ماكسويل لوسط مادي متجانس غير مغناطيسي يمكن كتابتها (باستخدام الوحدات الدولية المترية SI units) على النحو

$$\left.\begin{aligned}
&\nabla \cdot \vec{E} = 0 \qquad \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial B}{\partial t} = -\mu_{\circ}\frac{\partial H}{\partial t} \\
&\nabla \cdot \vec{B} = 0 \qquad \nabla \times H = J + \frac{\partial D}{\partial t} \\
&D = \epsilon_{\circ}\vec{E} + \vec{P} = \epsilon\vec{E} \\
&B = \mu_{\circ}(H + M) = \mu H \\
&J = \sigma E
\end{aligned}\right\} \qquad (7.1)$$

حيث $\vec{E}$ هو المجال الكهربائي للامواج الكهرومغنطيسية.

B هو المجال المغناطيسي، J هي كثافة التيار التأثيري.

ϵ معامل العزل الكهربائي، σ معامل التوصيل.

وبالتعويض في معادلات ماكسويل نحصل على

$$\nabla \times \nabla \times E = -\frac{\partial}{\partial t}\nabla \times B$$

$$-\left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2}\right) = -\mu_{\circ}\sigma\frac{\partial E}{\partial t} - \mu_{\circ}\epsilon\frac{\partial^2 E}{\partial t^2}$$

أو أن:

$$\nabla^2 E = \mu_\circ \sigma \frac{\partial E}{\partial t} + \mu_\circ \in \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.2)$$

وحلول هذه المعادلة هي امواج كهرومغناطيسية يعتمد فيها $\vec{E}$ على كل من (r, t) على النحو:

$$E(k,\omega) = E_\circ e^{i(k.r-\omega t)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.3)$$

حيث $\vec{k}$ هو المتجه الموجي، وقيمته تساوي:

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

ω هو تردد هذه الامواج.

وبالتعويض في المعادلة (7.2)، نجد أن:

$$k^2 = \mu_\circ \left(\in \omega^2 + i\sigma\omega \right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.4)$$

وحيث أن سرعة الضوء في الفراغ تساوي $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_\circ \in_\circ}}$ ، فإن العلاقة السابقة تصبح:

$$k = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\in}{\in_\circ} + i \frac{\sigma}{\in_\circ \omega} \right)^{1/2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.5a)$$

وإذا كان الوسط المادي عازلاً ($\sigma = 0$) فإن:

$$k = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\in}{\in_\circ} \right)^{1/2} = \frac{\omega}{c} n = \frac{\omega}{\upsilon} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.5b)$$

حيث n هو معامل انكسار الضوء (index of refraction).

υ هي سرعة الضوء داخل الوسط المادي.

أما إذا كانت $\sigma \neq 0$ فمن الطبيعي أن نُعرّف معامل انكسار (n) مركبًا، وثابتًا للعزل مركبًا على النحو:

$$\left.\begin{aligned} n_c &= \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_\circ} + i\,\frac{\sigma}{\epsilon_\circ\,\omega}\right)^{1/2} = n_1 + in_2 \\ \epsilon_c &= \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_\circ} + i\,\frac{\sigma}{\epsilon_\circ\,\omega}\right) = \epsilon_1 + i\,\epsilon_2 \end{aligned}\right\} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (7.6)$$

وحيث أن $n_c^2 = \epsilon_c$ فإننا نحصل على العلاقات التالية

$$\left.\begin{aligned} \epsilon_1 &= n_1^2 - n_2^2 \\ \epsilon_2 &= 2n_1 n_2 \end{aligned}\right\} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (7.7)$$

حيث n_1 هو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار (real part).

n_2 هو الجزء الخيالي من معامل الانكسار (imaginary part).

كما أن ثابت العزل مؤلف من جزء حقيقي (ϵ_r) وجزء خيالي (ϵ_2)

$$\left.\begin{aligned} \epsilon_1 &= \frac{\epsilon}{\epsilon_\circ} \\ \epsilon_2 &= \frac{\sigma}{\epsilon_\circ\,\omega} \end{aligned}\right\} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (7.8)$$

وإذا اعتبرنا أن الامواج تسير في الاتجاه z، وأن $k = \frac{\omega}{c}\left(n_1 + in_2\right)$ نجد أن

$$E = E_\circ e^{i\omega\left(\frac{zn_1}{c} - t\right)} \cdot e^{-\frac{\omega}{c}n_2 z} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (7.9)$$

أي أن سعة الموجة تتناقص مع المسافة z داخل المادة، فهي امواج متخامدة (damped)، وحيث أن الطاقة الموجية تتناسب مع $|E|^2$ فإن شدة الضوء $I \sim |E|^2$ تتناقص حسب العلاقة

$$I = I_o e^{-\frac{2\omega}{c} n_2 z} = I_o e^{-\alpha z}$$

أي أن معامل امتصاص الضوء داخل المادة (α) يُعرف كمايلي

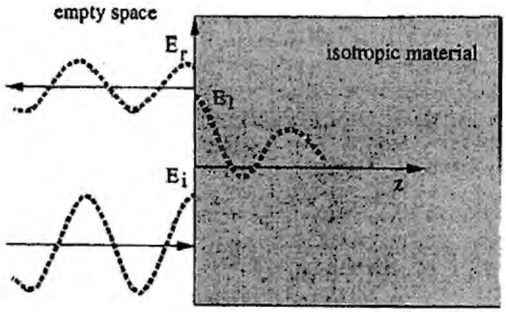
$$\alpha = 2\frac{\omega}{c} n_2 = \frac{4\pi n_2}{\lambda} \qquad (7.10)$$

ومن خلال قياس شدة الضوء النافذ من المادة (باستخدام السُمك المناسب) يمكن حساب معامل الامتصاص α فوق مدى واسع من الترددات ω. ولكن هذا القياس لا يكفي لايجاد قيمة كل من الدوال الضوئية $n(\omega)$ و $\in(\omega)$، ولابد من قياس كميات أخرى.

ومن الكميات الأخرى المرتبطة مع n_1, n_2 والتي يمكن قياسها أيضًا معامل الانعكاس R. ويُعرّف هذا المعامل بأنه النسبة $R = \left|\frac{E_r}{E_i}\right|^2$ حيث E_i سعة الموجة الساقطة على السطح، E_r هي سعة الموجة المنعكسة عنه. ومن العلاقة (7.9) والشكل (7.1) فإن:

$$E = E_i e^{i\frac{\omega}{c}z} + E_r e^{-i\frac{\omega}{c}z} \qquad z < 0$$

$$E = E_t e^{i\frac{\omega}{c}nz} \qquad z > 0$$



شكل (7.1): الضوء الساقط والمنعكس والنافذ عند سطح المادة (z = 0).

ومن استمرارية قيمة E الموازية للسطح فإن $E_t = E_i + E_r$ حيث E_t هي الموجة النافذة.

كذلك فإن استمرارية مركبة المجال المغناطيسي B_y عند السطح تعطينا $nE_t = E_i - E_r$ (تذكر أن $\frac{dE}{dz} = \frac{i\omega}{c}B$). وبناء على ذلك فإن:

$$R = \left|\frac{E_r}{E_i}\right|^2 = \left|\frac{1-n}{1+n}\right|^2 = \frac{(n_1-1)^2 + n_2^2}{(n_1+1)^2 + n_2^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.11)$$

وعندما يكون امتصاص المادة للضوء في منطقة معينة من الطيف الضوئي عاليًا ($\alpha = 10^5 - 10^6\ cm^{-1}$) فإنه يصعب قياس شدة الضوء النافذ من العيّنة إلا إذا كان سمك العينة قليلاً جدًا ($10^{-4} - 10^{-5}\ cm$). وليس سهلاً تحضير عينات ذات سطح املس لامع بهذا السمك. وفي هذه الحالة يمكن قياس شدة الضوء المنعكس عن السطح (عندما يكون الضوء الساقط عموديًا عليه) واستخدام المعادلة (7.11). وفي حالة الامتصاص العالي للضوء فإن $n_2^2 >> (n_1+1)^2$ ، وعندئذ فإن هذه المعادلة تزول إلى

$$R \approx 1 - \frac{4n_1}{n_2^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.12)$$

أما في مناطق الطيف الضوئي التي يكون فيها الامتصاص ضعيفًا، فإن $\epsilon_1(\omega) > 0$ بينما يكون $\epsilon_2(\omega) \approx 0$ ، وبالتالي فإن $n_2(\omega) \approx 0$. وفي هذه الحالة فإن الامواج تنتقل داخل الوسط المادي دون أن تضعف شدتها (undamped)، ويكون المتجه الموجي لها $\bar{k} = \frac{\omega}{c}n = \frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon_1}$.

وبذلك نرى أن الخصائص الضوئية للمواد الصلبة مرتبطة ارتباطًا وثيقًا مع معامل الانكسار n_c وبالتالي ايضًا مع معامل العزل المركب ϵ_c. وحتى ندرس هذه

الخصائص لابد من قياس كل من معامل الامتصاص α ، ومعامل الانعكاس R فوق المدى الواسع من الترددات (ω). وحيث أن معامل الامتصاص α ومعامل الانعكاس R يتغيران مع تغير تردد الامواج الكهرومغنطيسية (ω) كما هو مُشاهد تجريبيًا فإن كلاً من معامل الانكسار ومعامل العزل يعتمد على التردد ايضًا، أي أن $n_c = n(\omega)$ ، $\in_c = \in(\omega)$. كما أن معامل التوصيل $\sigma = \sigma(\omega)$ يعتمد على التردد ايضًا. ومن المعادلة (7.6) يمكن الربط بين الدالة $\in(\omega)$ ومعامل التوصيل المركب $\sigma_c(\omega) = \sigma_1 + i\,\sigma_2$ على النحو

$$\in_1(real) = \in_r - \frac{\sigma_2}{\in_o \omega} \qquad \in_2(imag) = +\frac{\sigma_1}{\in_o \omega} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.13)$$

أي أن الجزء الحقيقي من $\in$ مرتبط مع الجزء الخيالي من σ

بينما الجزء الخيالي من $\in$ مرتبط مع الجزء الحقيقي من σ

ويتضح من هذا الوصف بأن كلاً من معامل العزل $\in(\omega)$ ومعامل التوصيل $\sigma(\omega)$ يدخل في تحديد الخصائص الضوئية للمواد، ولكن التمييز بينهما يكون ظاهرًا عندما يكون المجال الكهربائي ثابتاً (غير متردد، أي $\omega = 0$) حيث أن $\sigma(\omega)$ تصف استجابة الشحنات الحرة للمجال الكهربائي والتي تنتقل مسافة معينة تحت تأثير المجال (conduction current)، بينما تصف الدالة $\in(\omega)$ استجابة الشحنات الداخلية المرتبطة والتي تزاح إلى وضع اتزان جديد تحت تأثير المجال (displacement current)، ولكن هذا التمييز بين العمليتين يزول عندما يكون المجال الكهربائي مترددًا (ac) حيث أن الإلكترونات الحرة لا تسير مسافات طويلة بل تتردد ذهاباً ورجوعاً بنفس تردد المجال. كما أن الإلكترونات المرتبطة لا تستقر في موضع اتزان جديد، بل هي تتذبذب أيضاً بنفس التردد ω. ولذلك فقد اصطلح على اعتبار أن $\sigma(\omega)$ تمثل استجابة الإلكترونات الحرة الموجودة في الشرائط المملوءة

جزئياً (شرائط التوصيل)، وأن$\in(\omega)$ تمثل استجابة الإلكترونات الموجودة في الشرائط المملوءة تماماً بالإلكترونات. وهذا ما يظهر من المعادلة (7.6) حيث يتألف $\in(\omega)$ من جزئين أحدهما مرتبط مع $\in_r(\omega)$ والذي يمثل مساهمه الإلكترونات الداخلية المرتبطة (bound charge). والجزء الثاني مرتبط مع $\sigma(\omega)$ والذي يمثل مساهمة الإلكترونات الحرة (free charge).

اضافة إلى ما تقدم من اعتماد كل من σ و $\in$ على تردد الأمواج الضوئية ω فإنهما يعتمدان أيضاً على المتجه الموجي k لهذه الأمواج، أي أن

$$\sigma=\sigma(\omega,k) \qquad , \qquad \in=\in(\omega,k)$$

ولكنا اعتمدنا في معالجة هاتين الدالتين التقريب المسمى "الاستجابة المحلية" (local–response regime) والذي ينص على أن شدة التيار J في نقطة ما تتناسب طردياً مع شدة المجال الكهربائي E في نفس النقطة فقط وليس في نقاط اخرى مجاورة أي $J=\sigma E$ ، حيث $\sigma(z-z',\omega)=\sigma(\omega)\delta(z-z')$. وسبب ذلك أن أطوال الأمواج الضوئية (λ) أكبر كثيراً من متوسط مسار الإلكترون الحر وأكبر كثيراً من المسافة بين الذرات، فيكون التغير في E فوق هذه المسافات صغيرًا جدًا، وعليه فإن الإعتماد على k يمكن اهماله، ويكون معامل التوصيل $\sigma(\omega,k)=\sigma(\omega,0)=\sigma(\omega)$.

2–7 خصائص الإستقطاب الإلكتروني

راينا في البند السابق بأن الخواص الضوئية للمواد مرتبطة ارتباطًا وثيقًا مع معامل العزل $\in(\omega)$؛ ولخاصية العزل المتمثلة في الدالة $\in(\omega)$ أهمية خاصة في المواد العازلة وفي أشباه الموصلات وهي مواد لا تشتمل على الكترونات حرة. وعندما تتعرض المادة العازلة لمجال كهربائي خارجي (سواء كان ثابتًا أو مترددًا) فإن

استقطابًا كهربائيًا ($\vec{P}$) (polarisation) يتولد بالتأثير داخل المادة ويكون مقداره يتناسب طرديًا مع شدة المجال. وسبب ذلك أن المجال الكهربائي الخارجي يؤثر بقوة على السحابة الإلكترونية السالبة في الذرة وعلى النواة الموجبة، وبالتالي يؤدي إلى إزاحة نسبية لكل من الشحنات الإلكترونية السالبة والنواة الموجبة بحيث تصبح المسافة بين مركزي الشحنتين تساوي (x) ويتولد نتيجة لذلك عزم كهربائي (P = ex) داخل الذرة، ويتم الوصول إلى وضع الاتزان عندما يتساوى المجال الخارجي مع المجال الداخلي الذي يحاول إرجاع الشحنات إلى وضع الاتزان السابق قبل تأثير المجال الخارجي. وإذا كان المجال الخارجي مترددًا فإن مقدار الإزاحة يكون أيضًا مترددًا بنفس تردد المجال. ويمكن تمثيل هذا النموذج البسيط لحركة الشحنات المرتبطة (bound) مع النواة بحركة توافقية بسيطة (SHO)، والمعادلة التي تصف هذه الحركة هي:

$$m\frac{d^2x}{dt^2}+\frac{m}{\tau}\frac{dx}{dt}+m\omega_o^2x=eE_oe^{-i\omega t} \quad \text{.................... (7.14)}$$

حيث E هو المجال الكهربائي الخارجي وتردده (ω)، x مقدار الإزاحة، ω_o هي التردد الطبيعي للشحنة "e" ذات الكتلة m. أما الحد الذي يحتوي على الزمن τ فهو الذي يؤدي إلى تخامد الحركة نتيجة للتصادمات أو لإنبعاث بعض الإشعاعات.

وحل هذه المعادلة عند وضع الاستقرار هو

$$x(t)=\frac{e}{m}\frac{E_oe^{-i\omega t}}{\left(\omega_o^2-\omega^2-i\frac{\omega}{\tau}\right)} \quad \text{.................... (7.15)}$$

ولو كان عدد الشحنات الكهربائية في وحدة الحجوم يساوي N فإن هذا الاستقطاب الإلكتروني (electronic polarisation) ($\vec{P}$) داخل المادة يساوي

$$P=Nex \quad \text{.................... (7.16)}$$

ويرتبط الاستقطاب مع معامل العزل $\in(\omega)$ من خلال دالة الإزاحة $\vec{D}$

$$D=\in(\omega)E=\in_\circ \vec{E}+\vec{P}$$

اي أن:

$$\vec{P}=\left(\frac{\in(\omega)}{\in_\circ}-1\right)\in_\circ E \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.17)$$

وبالتعويض في المعادلة (7.15) واستخدام (7.16) نحصل على:

$$\frac{\in(\omega)}{\in_\circ}=1+\frac{Ne^2}{m\in_\circ}\frac{1}{\left(\omega_\circ^2-\omega^2-\frac{i\omega}{\tau}\right)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.18)$$

حيث $\in_\circ$ هو ثابت العزل للفراغ

وإذا وضعنا معامل العزل المركب على النحو:

$$\frac{\in(\omega)}{\in_\circ}=\in_1+i\in_2$$

فإن الجزئين الحقيقي $\in_1$ والخيالي $\in_2$ يمكن كتابتها على النحو (مع إدخال $\in_\circ$ فيهما)

$$\in_1=1+\frac{Ne^2}{m\in_\circ}\frac{\left(\omega_\circ^2-\omega^2\right)}{\left(\omega_\circ^2-\omega^2\right)^2+\frac{\omega^2}{\tau^2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.19)$$

$$\in_2=\frac{Ne^2}{m\in_\circ}\frac{\omega/\tau}{\left(\omega_\circ^2-\omega^2\right)^2+\frac{\omega^2}{\tau^2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.20)$$

ولو عرفنا معامل العزل الساكن (عندما $\omega=0$) بأنه:

$$\in(0)=1+\frac{Ne^2}{m\in_\circ\omega_\circ^2}$$

ومعامل العزل عند الترددات العالية ($\omega \cong \infty$) بأنه:

$$\in(\infty)=1$$

فإن المعادلة (7.18) تصبح:

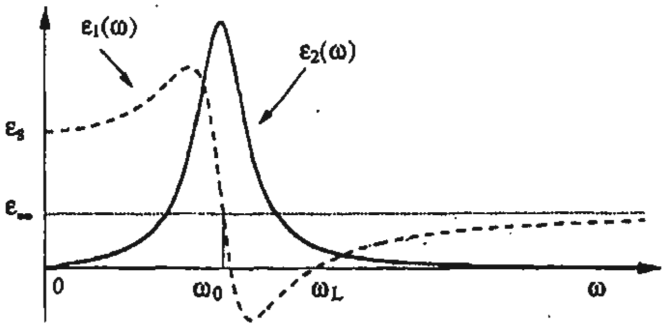
$$\in(\omega)=\in(\infty)+\frac{\omega_\circ^2\left(\in(0)-\in(\infty)\right)}{\left(\omega_\circ^2-\omega^2-i\,\dfrac{\omega}{\tau}\right)} \quad ....\ (7.21)$$

كذلك فإن المعادلتين (7.19) ، (7.20) تصبحان على النحو

$$\in_1(\omega)=\in_\infty+\frac{\left(\in(0)-\in(\infty)\right)\omega_\circ^2\left(\omega_\circ^2-\omega^2\right)}{\left(\omega_\circ^2-\omega^2\right)^2+\dfrac{\omega^2}{\tau^2}} \quad ....\ (7.22)$$

$$\in_2(\omega)=\frac{\left(\in(0)-\in(\infty)\right)\omega_\circ^2\,\omega/\tau}{\left(\omega_\circ^2-\omega^2\right)^2+\dfrac{\omega^2}{\tau^2}} \quad ....\ (7.23)$$

ويبين الشكل (7.2) كيفية اعتماد كل من $\in_1(\omega)$ ، $\in_2(\omega)$ على التردد ω .



الشكل (7.2): تمثيل اعتماد الجزئين $\varepsilon_2(\omega)$، $\varepsilon_1(\omega)$ على التردد في منطقة طيف الأشعة الضوئية وفوق البنفسجية. لاحظ أن تقاطع منحنى ε_1 مع محور ω يعطي القيمة التقريبية لكل من ω_0, ω_L.

ويشبه منحنى $\in_2(\omega)$ المنحنى الرنيني (resonance curve) الذي يساوي عرضه $\frac{1}{\tau}$ عند منتصف ارتفاعه.

وفي الحالة التي يكون فيها ثابت التخامد ضعيفاً (أي $\omega_\circ >> \frac{1}{\tau}$) فإن $\in_2(\omega)$ يؤول إلى دالة دلتا

$$\in_2(\omega) \rightarrow \omega_\circ\left(\in(0) - \in(\infty)\delta(\omega \pm \omega_\circ\right)$$

بينما يصبح الجزء الحقيقي $\in_1(\omega)$ كما يلي

$$\in_1(\omega) \rightarrow \in(\infty) + \frac{\omega_\circ^2\left(\in(0) - \in(\infty)\right)}{\left(\omega_\circ^2 - \omega^2\right)}$$

وإذا اعتبرنا أن $\in(\infty) \cong 1$، فإن الدالة $(\in(\omega) - 1)$ تتضاءل إلى الصفر عند الترددات العالية، أي أن

$$\left(\in_1(\omega) - 1\right) \xrightarrow[\omega\rightarrow\infty]{} 0$$

ويتضح مما سبق أن استجابة المواد العازلة للمجال الكهربائي المتردد تتمثل في كيفية اعتماد $\in(\omega)$ بجزئيه على التردد ω.

ويشير الجزء الخيالي $\in_2(\omega)$ إلى وجود استنزاف للطاقة الكهرومغنطيسية (dissipation) حيث تمتصُّ الشحناتُ المزاحة عن مواضع سكونها طاقةً من المجال الكهربائي، وبيان ذلك أن التيار الإزاحي يساوي:

$$\left.\begin{aligned} \tilde{J} &= \frac{dD}{dt} = \in(\omega)\frac{dE}{dt} = \left(\in_1 + i\ \in_2\right)\frac{dE}{dt} \\ &= i\ \in_1 \omega E - \in_2 \omega E \end{aligned}\right\} \quad \text{..................... (7.24)}$$

ويظهـر أن الحـد الأول يختلـف في الطـور عـن $\vec{E}$ بمقـدار $\frac{\pi}{2}$ ولا ينـشأ عنـه امتصاص للطاقة، بينما يتفق الحد الثاني مع E في الطور، ولذا كان الحد الثاني مسببًا لامتصاص الطاقة. ويكون متوسط امتصاص الطاقة مساويًا للمقدار:

$$\left\langle \frac{dD}{dt} \cdot E \right\rangle = - \epsilon_2 \, \omega E_\circ^2 \left\langle \cos^2 \omega t \right\rangle = -\frac{1}{2} \epsilon_2 \, \omega E_\circ^2 \qquad (7.25)$$

لذا فإن الامتصاص الأعظم للطاقة يحصل عند القيمة العظمى للجزء $\epsilon_2 (\omega)$ من معامل العزل، أي عندما يكون تردد الأمواج الكهزومغناطيسية مساويًا للتردد الطبيعي (أي عندما $\omega = \omega_\circ$) (وينعدم الامتصاص إذا كان التخامد غير موجود، أي إذا كان $\frac{1}{\tau} \to 0$).

وتظهر أهمية المقدار ($\omega_\circ$) إذا علمنا بأن الإلكترونات تنتقل بين مستويات الطاقة داخل الذرة، أي أن المقدار ($\hbar\omega_\circ$) قريب من طاقة الربط للإلكترون داخل الذرة أو من المسافة بين مستويات الطاقة فيها. أي أن قيمة المقدار ($\hbar\omega_\circ$) هي من رتبة بضعة إلكترون فولت (eV). وقد بينت المعالجة الكمية لحساب هذا الاستقطاب أن هناك عدة ترددات طبيعية ($\omega_\circ$) مرتبطة مع الانتقالات بين مستويات الطاقة في الذرة ($\omega_{\circ 1}, \omega_{\circ 2}, \omega_{\circ 3}, \ldots\ldots\ldots\ldots$). أي أن $\omega_\circ$ تقع ضمن الطيف الضوئي المرئي أو ضمن الطيف فوق البنفسجي. لذا فإن هذا النوع من الاستقطاب ليس له أثر هام على الدالة $\epsilon(\omega)$ ضمن طيف الأشعة تحت الحمراء حيث $\omega << \omega_\circ$. وضمن هذا المدى فإن $\epsilon(\omega)$ يكون صفيرًا ولا يعتمد على التردد ω.

وهذا الاستقطاب الإلكتروني موجود في الذرات الحرة (الحالة الغازية) كما هو موجود في الأجسام الصلبة. وفي الأجسام الصلبة (البلورات) يكون التردد الطبيعي $\omega_\circ$ مساويًا لأصغر فجوة طاقية، E_g، بين شريط التكافؤ وشريط

التوصيل، ويحصل الامتصاص الرنيني للأمواج الكهرومغناطيسية ويزداد $\in(\omega)$ بشكل كبير عندما $\hbar\omega_0 \cong E_g$. وإذا كانت E_g كبيرة (حوالي 5eV) كما في معدن الكربون (الماس) فإنه يكون شفافًا للأمواج الضوئية (تنفذ منه دون امتصاص) حتى الطيف فوق البنفسجي الذي تقع ω_0 ضمن مداه، وعندها يحصل الامتصاص الأكبر. أما معدن السيليكون أو الجرمانيوم مثلاً فإن قيمة (E_g) لهما تقع ضمن طيف الأشعة تحت الحمراء القريب من الطيف الضوئي، ولذا فهما ليسا شفافين للضوء المرئي.

3–7 خصائص الإستقطاب في البلورات الأيونية

عالجنا في البند السابق الاستقطاب الإلكتروني ومعامل العزل الناتج عنه في البلورات التي تتألف من نوع واحد من الذرات. ونعالج في هذا البند الاستقطاب الناتج عن تفاعل الأمواج الكهرومغناطيسية مع البلورات الأيونية. ويوجد في البلورات الأيونية نوعان من الذرات أحدهما موجب الشحنة والآخر سالب الشحنة. وفي الخلية الأولية ذرتان أحدهما موجبة الشحنة والأخرى سالبة الشحنة وهما مرتبطتان بالرابطة الأيونية.ويؤثر المجال الكهربائي في الأمواج الكهرومغناطيسية عليهما فيؤدي إلى إزاحتهما في اتجاهين متعاكسين، وينشأ عن هذه الإزاحة استقطاب بلوري أيوني يساهم في تحديد قيمة معامل العزل $\in(\omega)$ لهذا النوع من البلورات. وسوف نضع الاستقطاب الإلكتروني الذي مر معنا في البند السابق جانبًا، ونركز في معالجتنا هنا على الاستقطاب الأيوني فقط.

وقد عرفنا عند دراسة الاهتزازات البلورية (الفونونات) لهذا النوع من البلورات بأن هناك نوعين من الاهتزازات: الفونونات الصوتية بفروعها، والفونونات الضوئية بفروعها. وحيث أن الفونونات الضوئية في البلورات الأيونية هي أنماط اهتزازية تهتز

فيها الأيونات الموجبة والأيونات السالبة في اتجاهين متضادين فإن مجالاً كهربائياً خارجيًا ذا تردد مناسب (يساوي تردد الفونونات الضوئية) يمكن أن يتزاوج مع هذه الفونونات الضوئية مما يؤدي إلى امتصاص كبير للطاقة ضمن مدى الطاقات المنخفضة (التي تساوي طاقة الفونونات وهي تتراوح ما بين $10^{-2}\,eV \rightarrow 10^{-1}$). كما يؤدي هذا التزاوج (coupling) إلى تعديل على تردد الفونونات الضوئية الطولية، وعلى معامل العزل $\in(\omega)$. ولدراسة هذه التغيرات فإننا ندخل المجال الكهربائي للأمواج الكهرومغناطيسية في معادلة الحركة لهذه الأيونات، ونهمل الحد الذي يشتمل على الاحتكاك ويتسبب في التخامد، فتصبح معادلة الحركة لهذه الأيونات:

$$\begin{aligned} m_1\ddot{u}_1 &= 2C\left(u_2-u_1\right)+eE \\ m_2\ddot{u}_2 &= 2C\left(u_1-u_2\right)-eE \end{aligned} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (7.26)$$

أو:

$$\ddot{x} = -\omega_\circ^2 x + \frac{e}{\mu}E \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (7.27)$$

حيث:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{\left(m_1+m_2\right)} \quad , \quad \omega_\circ^2 = \left(\frac{2C}{\mu}\right)^{1/2} \quad , \quad x = \left(u_1-u_2\right)$$

مع معرفة أن u_1,u_2 هما إزاحة الأيون الموجب وإزاحة الأيون السالب، m_1,m_2 هما الكتلتان. والمقدار $\omega_\circ$ هي تردد الفونون الضوئي عند $k \approx 0$ حيث k هي المتجه الموجي للفونون.

وحتى نعوض عن المقدار $\left(\frac{e}{\mu}\right)$ في المعادلة السابقة، نعود إلى البند السابق الذي وجدنا فيه العلاقة بين معامل العزل الساكن $\in(0)$، ومعامل العزل عند الترددات العالية $\in(\infty)$:

$$\in(0) = \in(\infty) + \frac{Ne^2}{\mu \in_\circ \omega_\circ^2} \quad \text{.................... (7.28)}$$

حيث N عدد الخلايا الأولية في وحدة الحجوم في البلورة، وبالتعويض في (7.27)، نحصل على

$$\ddot{x} = -\omega_\circ^2 x + \frac{\omega_\circ^2 \left(\in(0) - \in(\infty)\right)}{Ne} E \quad \text{.................... (7.29)}$$

وحيث أن المساهمة الأيونية في الاستقطاب تساوي P = Nex فإن ضرب المعادلة السابقة بالمقدار Ne يجعلها على النحو

$$\ddot{P}(ionic) = -\omega_\circ^2 P + \omega_\circ^2 \left(\in(0) - \in(\infty)\right) E \quad \text{.................... (7.30)}$$

وهذه هي معادلة الحركة للاستقطاب في البلورات الأيونية حيث يظهر فيها التزاوج (coupling) بين الاستقطاب الكهربائي الناتج عن اهتزاز الأيونات وبين المجال الكهربائي للفوتونات الضوئية، وثابت هذا التزاوج هو المقدار $\omega_\circ^2 \left(\in(0) - \in(\infty)\right)$. ومن طبيعة هذا التزاوج أن الفونونات الطولية تتفاعل مع أمواج المجال الكهربائي الطولية، بينما تتفاعل الفونونات المستعرضة مع أمواج المجال الكهربائي المستعرضة. وتكون قيمة المتجه الموجي (k) للفونونات المشاركة في التفاعل صغيرة وذلك لأن المتجه الموجي للأمواج الضوئية صغير جداً بالمقارنة مع قيم k داخل منطقة برلوان.

ونبدأ أولاً بإيجاد أثر هذا التزاوج على انتشار الفونونات الضوئية الطولية (Longitudinal optical phonons)، حيث يكون كل من الاستقطاب الكهربائي P والمجال الكهربائي E متوازيين واتجاههما في نفس اتجاه سير الفونون $\vec{k}$ ، أي:

$$\begin{aligned} E &= E_\circ e^{i(k.r-\omega t)} \qquad E_\circ \parallel k \\ P &= P_\circ e^{i(k.r-\omega t)} \qquad P_\circ \parallel k \end{aligned} \quad \text{.................... (7.31)}$$

وحيث $\vec{k}$ هو المتجه الموجي للفونون.

وعليه فإن:

$$\nabla \cdot P = i\vec{k} \cdot \vec{P}$$

بينما:

$$\nabla \times P = i\vec{k} \times \vec{P}$$

ومن الواضح بأن $\nabla \times P = 0$ بينما $\nabla \cdot P \neq 0$ لهذه الأمواج الطولية. وبما أن $\nabla \cdot P = -\rho$ حيث ρ هي كثافة الشحنة المرافقة للاستقطاب، كما أن $\nabla \cdot E = \frac{\rho}{\epsilon_\circ \epsilon(\infty)}$ فإننا نحصل على العلاقة التالية بين هذه المجالات الطولية:

$$E_\circ = -\frac{P_\circ}{\epsilon_\infty} \quad \text{.................... (7.32)}$$

أي أن المجال الكهربائي والاستقطاب الكهربائي داخل البلورة مختلفان في الطور، وبينهما فرق في الطور مقداره (π). وبالتعويض في المعادلة الأساسية (7.30) نجد أن

$$-\omega^2 = -\omega_\circ^2 - \omega_\circ^2 \frac{(\epsilon(0) - \epsilon(\infty))}{\epsilon(\infty)} = -\omega_\circ^2 \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} \quad \text{.................... (7.33)}$$

وهكذا فإن تردد هذه الأمواج الطولية ($E \parallel P \parallel \vec{k}$)، ويرمز له بالرمز ω_L ، يساوي

$$\omega_L^2 = \omega_\circ^2 \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} \quad \text{.................... (7.34)}$$

أي أن أثر المجال الكهربائي على الفونونات الضوئية الطولية لا يؤدي إلى جعل التردد يعتمد على المتجه الموجي (no dispersion)، بل يزيد فقط من القوة المرجّعة،

وبالتالي يؤدي إلى زيادة تردد النمط الاهتزازي الطولي من القيمة $\omega_\circ$ إلى القيمة ω_L.
إذن فالأمواج الاهتزازية الطولية تتفاعل مع الموجة الطولية للمجال الكهربائي E. وبما أن $\nabla \times E = 0$ لهذه الموجة الطولية، فلا يرافقها مجال مغناطيسي وبالتالي لا وجود لأمواج كهرومغناطيسية.

وننتقل الآن إلى معالجة أثر هذا التزاوج بين الفونونات والفوتونات على انتشار الأمواج الاهتزازية الضوئية المستعرضة (Transverse optical phonons) حيث يكون المجالان E, P على النحو

$$E = E_\circ e^{i(k.r-\omega t)} \qquad E_\circ \perp k$$
$$P = P_\circ e^{i(k.r-\omega t)} \qquad P_\circ \perp k$$

ومن الواضح بأن $\nabla \times P \neq 0$ بينما $\nabla . P = 0$ لهذه الأمواج المستعرضة.

كذلك فإن $\nabla \times E \neq 0$ كما أن $\nabla . E = 0$ وقبل أن نعالج $\nabla \times E$ معالجة صحيحة باستخدام معادلات ماكسويل، ننظر أولاً في النهاية الكهروستاتيكية (electrostatic limit) التي يكون فيها المجال الكهربائي مشتقًا من جهد غير متجه ($E = -\nabla \phi$) وبالتالي يكون $\nabla \times E = 0$ وذلك عندما يكون المتجه الموجي كبيرًا ($k \to \infty$) ولا يتغير E فوق مسافة كبيرة نسبيًا بالمقارنة مع المسافة بين الأيونات، وضمن هذا التقريب، وحيث أن $\nabla . E = 0$ أيضًا فإن المجال الكهربائي المرافق للأمواج الاهتزازية المستعرضة يصبح صفرًا، وبالتالي لا يتغير تردد هذه الأمواج ويكون مساويًا لـ $\omega_\circ$. ويظهر ذلك واضحًا بالرجوع إلى المعادلة (7.30)، وأخذ $\nabla \times$ لطرفي المعادلة فنحصل على:

$$-\omega_T^2 = -\omega_\circ^2$$

أي أن تردد الأمواج المستعرضة، (ويرمز له بالرمز ω_T)، لا يتأثر بوجود المجال الكهربائي.

$$\omega_T^2 = \omega_\circ^2 \quad \text{..................} \quad (7.35)$$

ونعـود الآن إلى معالجـة: $\nabla \times E \neq 0$ لهـذه الأمـواج المـستعرضة باسـتخدام معادلات ماكسويل داخل البلورة حتى نربط بين المجالات المختلفة:

$$\left.\begin{aligned} \nabla \times E &= -\frac{\partial B}{\partial t} \\ \nabla \times B &= \mu_\circ \frac{dD}{dt} \end{aligned}\right\} \quad \text{..................} \quad (7.36)$$

وبما أن $\nabla . E = 0$ للأمواج المستعرضة فإن:

$$\nabla \times \nabla \times E = -\nabla^2 E \quad ،$$

كما أن:

$$\nabla \times \nabla \times E = -\mu_\circ \frac{d^2 D}{dt_2}$$

وعليه فإن

$$\nabla^2 E = \mu_\circ \frac{d^2 D}{dt^2} \quad \text{..................} \quad (7.37)$$

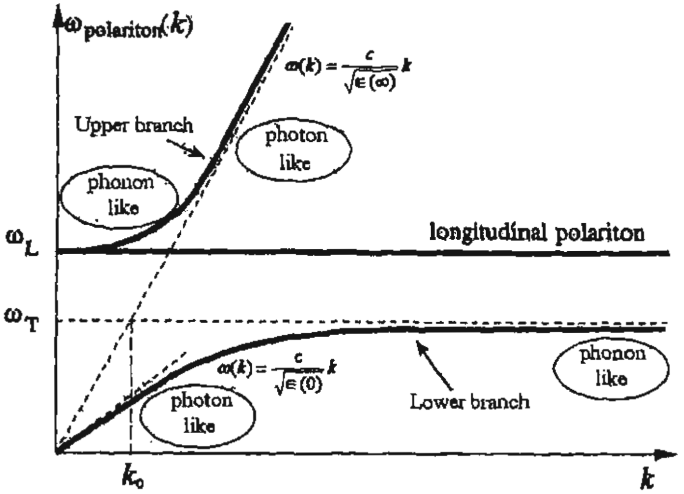
وبالتعويض عن $\nabla^2 E$ وعن $\frac{d^2 D}{dt^2}$ في (7.37) نجد أن

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \in (\omega) \quad \text{..................} \quad (7.38)$$

وتعتمد حلول هـذه المعادلة على $\in(\omega)$ الذي نعوض عنه من المعادلة (7.21) بدون وجود الحد $\frac{1}{\tau}$ (أي دون تخامد للأمواج)، فنحصل على

$$k^2 c^2 \left(\omega_\circ^2 - \omega^2\right) = \omega^2 \left(\omega_\circ^2 \in (0) - \omega^2 \in (\infty)\right) \quad \text{..................} \quad (7.39)$$

وحلول هذه المعادلة للأمواج المستعرضة هي مزيج من الفونونات والفوتونات كما يظهر من الشكل (7.3):



الشكل (7.3): تمثيل البولاريتون بيانيًا في المستوى $\omega(k)-k$ وتمثل الخطوط المنقطة العلاقة $\omega(k)$ للفونونات والفوتونات قبل تزاوجهما. وعند النقطة k_0 يبدأ التحول التدريجي والتزاوج بينهما وتتكون البولاريتونات.

وهناك حلان: الفرع السفلي، والفرع العلوي. وفوق مسار كل من الفرعين تتحول الحركة من كونها ميكانيكية اهتزازية (فونونات) عند أحد الطرفين إلى أن تصبح أمواجًا كهرومغناطيسية عند الطرف الآخر. وفي المنطقة التي يحصل فيها التحول التدريجي تتكون الأمواج مزيجًا أو جمعًا من الفوتونات (أمواج كهرومغناطيسية) والفونونات الضوئية المستعرضة (أمواج اهتزازية ميكانيكية). ويطلق على الوحدة الواحدة من هذا المزيج اسم البولاريتون (polariton). وهي نوع من الاستثارة المكممة (quantized excitation) التي يمكن مشاهدتها تجريبيًا وإيجاد

كل من (ω,k) لها. ويمكن الحصول على فهم أعمق للمنحنيات في الشكل (7.3) إذا لاحظنا الشكل الذي تؤول إليه العلاقة السابقة (7.39) عند النهايات المختلفة:

- عندما تكون k صغيرة جدًا $(k \to 0)$ فإن للمعادلة حلين:

(الفرع السفلي)

(الفرع العلوي)

$$\left.\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{c^2}{\in(0)}k^2 \\ \omega^2 &= \omega_\circ^2\frac{\in(0)}{\in(\infty)} = \omega_L^2 \end{aligned}\right\} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (7.40)$$

والحل الأول يمثل أمواجًا كهرومغناطيسية تسير في وسط مادي معامل العزل له $\in(0)$، أما الحل الثاني فيمثل أمواجًا ميكانيكية مستعرضة ترددها ω_L

- والنهاية الثانية عندما تكون k كبيرة $(k >> k_\circ)$ حيث $k_\circ$ نقطة التقاطع بين النمط الاهتزازي المستعرض والأمواج الكهرومغناطيسية عندما لا يوجد تفاعل بينهما ($\in(0)=\in(\infty)$)، وفي هذه الحالة فإن للمعادلة حلين أيضًا

(الفرع العلوي)

(الفرع السفلي)

$$\left.\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{c^2}{\in(\infty)}k^2 \\ \omega^2 &= \omega_\circ^2 = \omega_T^2 \end{aligned}\right\} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (7.41)$$

ويظهر من هذه الحلول أن الحركة في الفرع السفلي تبدأ بأمواج كهرومغناطيسية (عند $k \to 0$) وتتحول إلى أمواج ميكانيكية عند النهاية الأخرى $(k \to \infty)$، وبين النهايتين يكون الحل مزيجًا من النوعين (أمواج كهرومغناطيسية + أمواج ميكانيكية) وكذلك للفرع العلوي تبدأ الحركة بأمواج ميكانيكية وتنتهي بأمواج كهرومغناطيسية.

ويمكن مشاهدة أثر علاقة التفرق (dispersion) (7.39) للبولاريتونات من خلال معامل الانكسار $n(\omega)$ ومعامل العزل، حيث أن

$$\in(\omega) = n^2(\omega) = \frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \frac{\in(0)\omega_\circ^2 - \in(\infty)\omega^2}{\omega_\circ^2 - \omega^2} \quad \text{..................} (7.42)$$

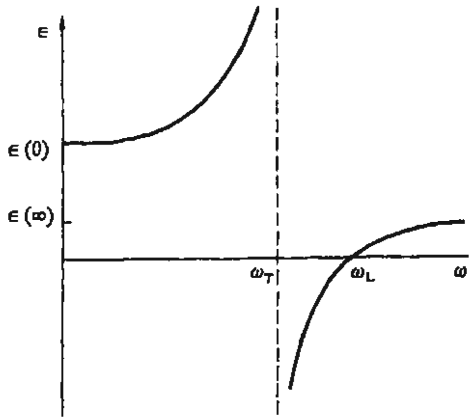
وبالتعويض من تعريف كل من ω_L , ω_T نجد أن

$$n^2(\omega) = \in(\omega) = \in(\infty)\frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad \text{..................} (7.43)$$

وعليه فإن $\in(\omega) \to \infty$ عندما تقترب ω من ω_T ($\omega \to \omega_T$)، ويرتبط هذا التغير الكبير في $\in(\omega)$ وفي معامل الانكسار مع الامتصاص الكبير للضوء عند التردد الطبيعي $\omega = \omega_T = \omega_\circ$

كما أن $\in(\omega) \to 0$ عندما تقترب ω من ω_L ($\omega \to \omega_L$)، ثم تزداد قيمة $\in(\omega)$ بعد ذلك ($\omega > \omega_L$)، وفي ذلك إشارة إلى بداية أثر الاستقطاب الإلكتروني للأيونات المفردة كما بينا في البند السابق.

ويبين الشكل (7.4) كيف يتغير $\in(\omega)$ مع ω بالقرب من ω_L , ω_T. وفي المدى الطيفي بين ω_L , ω_T (أي عندما $\omega_T < \omega < \omega_L$) تكون قيمة $\in(\omega)$ سالبة، ويصبح معامل الانكسار خياليًا (أي أن $n_1 = 0, \quad n_2 = (-\in)^{1/2}$)، ويعني ذلك أن الأمواج لا يمكن أن تنتشر داخل المادة، بل تتضاءل أسيًا بسرعة داخل المادة وينعكس الضوء انعكاسًا تامًا عن سطحها خارج البلورة (انظر الشكل 7.4) وذلك لأن معامل الانعكاس يقترب من $R \to 1$.



الشكل (7.4): اعتماد معامل العزل ε على ω لبلورة أيونية مؤلفة من ذرتين. لاحظ أن $\varepsilon < 0$ في المدى $\omega_T < \omega < \omega_L$.

وهكذا فإن الأشعة الساقطة تنعكس انعكاسًا تامًا عن سطح البلورة عندما يكون ترددها ω مساويًا للتردد ω_T لتلك البلورة، ويمكن تعظيم هذه الظاهرة بأن نكرر عكس هذه الأشعة عدة مرات عن سطح البلورة من أجل أن تبقى فقط الأشعة ذات التردد القريب جدًا من ω_T، فنحصل بذلك على أشعة أحادية التردد. وتسمى هذه الأشعة النقية بالأشعة الباقية (residual rays) أو "The reststrahl" وتكون هذه الأشعة عادة في مجال الأشعة تحت الحمراء لأن ω_T لمعظم البلورات الأيونية تقع ضمن هذا المجال ($\hbar\omega_T \cong 10-40\,meV$). وتشاهد هذه الظاهرة في البلورات الأيونية فقط، وفي البلورات التي تشتمل جزئيًا على صبغة أيونية.

ولو قارنا بين الشكل (7.4) الذي يبين تغير $\in(\omega)$ الناتج عن الاستقطاب الأيوني، والشكل (7.3) الذي يبين تغير $\in(\omega)$ الناتج عن الاستقطاب الإلكتروني لوجدنا تشابهًا واضحًا بينهما. ولكن المدى الطيفي الذي يحصل فيه هذا التغير يختلف للنوع الأول (الاستقطاب الأيوني) عنه للنوع الثاني (الاستقطاب الإلكتروني).

فالتردد الرنيني $\omega_\circ$ للنوع الأول هو من رتبة تردد الفونونات (الأمواج الاهتزازية الميكانيكية) وتقع طاقة هذه الاهتزازات ضمن المدى $\hbar\omega_\circ \approx 10^{-1} \rightarrow 10^{-2} eV$. أما التردد الرنيني $\omega_\circ$ للنوع الثاني فهو من رتبة طاقة الإلكترونات في الذرة، وهي طاقة تزيد بمقدار $10^2 - 10^3$ مرة عن طاقة النوع الأول. أي أن مساهمة النوع الأول تنتهي عند نهاية طيف الأمواج تحت الحمراء وبداية طيف الأمواج الضوئية، بينما تنتهي مساهمة النوع الثاني في مدى الطيف فوق البنفسجي.

4–7 الخصائص الضوئية للنواقل الحرة (*free carriers*)

لقد ذكرنا سابقاً بأن النواقل الحرة هي الإلكترونات الحرة الموجودة في شريط التوصيل الذي يكون مملوءاً بشكل جزئي بالإلكترونات وتتوفر فيه حالات فارغة، أو الثقوب الموجودة في شريط طاقي ممتلئ تقريباً بالإلكترونات وفيه بعض الحالات الفارغة بالقرب من قمته. وعند تفاعلها مع الفوتونات، فإن هذه النواقل تمتص الفوتونات الضوئية وتنتقل من الحالة الابتدائية التي كانت فيها تحت مستوى فيرمي إلى الحالة النهائية التي حلت فيها فوق مستوى فيرمي. ويطلق على هذا الامتصاص للضوء "امتصاص النواقل الحرة" إذا كانت الحالة الابتدائية للإلكترون والحالة النهائية له تقعان ضمن نفس الشريط (Intraband absorption). ومن الواضح أن هذه العملية مهمة في الفلزات التي تمتاز باحتوائها على الغاز الإلكتروني، وكذلك في المواد شبه الموصلة التي يمكن تغيير كثافة الإلكترونات فيها بتغير درجة الحرارة.

وتخضع هذه العملية بالطبع إلى قانوني حفظ الطاقة وحفظ الزخم وعليه فإن

$$\left.\begin{aligned} \epsilon_f - \epsilon_i &= \hbar\omega \\ k_f - k_i &= k_m \end{aligned}\right\} \quad \text{..................} \quad (7.44)$$

حيث: $\in_f, \in_i$ هما طاقة الإلكترون في الحالة الابتدائية وفي الحالة النهائية على الترتيب.

k_f, k_i هما المتجه الموجي للإلكترون في الحالة الابتدائية وفي الحالة النهائية على الترتيب.

$k_m, \hbar\omega$ هما طاقة الفوتون والمتجه الموجي للفوتون.

وبما أن المتجه الموجي للفوتون في الطيف الضوئي صغير جداً بالمقارنة مع المتجه الموجي داخل منطقة برلوان الأولى، فإن الفرق $(k_f - k_i)$ في زخم الإلكترون عند انتقاله لا يمكن للفوتون أن يوفره، ولا بد من مشاركة جسيم آخر في هذه العملية مثل الفونون حتى تكتمل العملية خاضعة لقوانين الحفظ أي electron-photon, electron-phonon بحيث يكون $k_f - k_i = q$ حيث q هو المتجه الموجي للفونون المشارك، وبناء على ذلك فإن عملية امتصاص الضوء بواسطة النواقل الحرة تعتمد على كثافة الحالات الفارغة (فوق مستوى فيرمي) في الشريط الطاقي وعلى كثافة الفونونات المتوفرة في البلورة والتي ستساعد الإلكترونات على امتصاص الفوتونات الضوئية. ويمكن حساب معدل هذه الانتقالات باستخدام نظرية الزعزعة المعتمدة على الزمن في ميكانيكا الكم، ولكن هذه الحسابات طويلة وغير سهلة، ويمكن الاستعاضة عنها باستخدام معالجة شبه كلاسيكية.

ومن المعروف أن المعالجة الكلاسيكية تتفق مع المعالجة الكمية في كثير من النتائج خاصة ضمن مدى الأمواج الكهرومغناطيسية تحت الحمراء والأمواج المرئية وعند درجات الحرارة العالية نسبيًا (اي بحيث يكون $\hbar\omega \le k_B T$).

وفي المعالجة شبه الكلاسيكية نفترض مجالاً كهربائيًا موجيًا $E = E_{\circ}e^{-i\omega t}$ ، ونستخدم كتلة فعالة m^* للإلكترون بدلاً من الكتلة الحرة. فتكون معادلة الحركة للإلكترون على النحو

$$m^*\ddot{x} + \frac{m^*}{\tau}\dot{x} = -eE_{\circ}e^{-i\omega t} \;\;..................\; (7.45)$$

وباعتبار أن x تتذبذب تابعة للمجال الكهربائي ($x = x_{\circ}e^{-i\omega t}$) فإن نحصل على:

$$x = \frac{-ie\tau E}{m^*\omega(\omega\tau + i)}$$

$$\dot{x} = \frac{-e\tau E}{m^*(1 - i\omega\tau)}$$

وعليه فإن كثافة التيار:

$$J = n(-e)\dot{x}$$

$$= \frac{ne^2\tau}{m^*(1 - i\omega\tau)}E \;\;..................\; (7.46)$$

أي أن معامل التوصيل الكهربائي تحت تأثير مجال كهربائي متردد يساوي

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m^*(1 - i\omega\tau)} = \sigma_{\circ}\left(\frac{1}{1 - i\omega\tau}\right) \;..................\; (7.47)$$

وقد استخدمنا زمن الاسترخاء τ في المعادلة (7.45) الذي يمثل معدل التصادمات التي يتعرض لها الإلكترون في حركته دون الإشارة إلى أنواع هذه التصادمات (فهو يشملها معًا $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + ...$).

كما أن المقدار $\sigma_\circ = \frac{ne^2\tau}{m^*}$ يمثل معامل التوصيل الكهربائي الساكن (أي عندما يكون المجال الكهربائي ثابتًا $(\omega = 0)$)، بينما n تمثل كثافة الإلكترونات (عددها في وحدة الحجوم).

ومن خلال العلاقتين (7.6) و(7.7) فإن الجزئين الحقيقي والخيالي من $\sigma(\omega)$ يرتبطان مع معامل العزل $\in(\omega)$ للمادة ومع معامل الإنكسار $n(\omega)$ كما يلي

$$\left.\begin{aligned} n_1^2 - n_2^2 &= \frac{\in}{\in_\circ} - \frac{\sigma_\circ}{\omega \in_\circ}\left(\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\right) \\ 2n_1 n_2 &= \frac{\sigma_\circ}{\omega \in_\circ}\left(\frac{1}{1+\omega^2\tau^2}\right) \end{aligned}\right\} \qquad (7.48)$$

ومن خلال تعريف تردد البلازما للإلكترونات الحرة (ω_p , plasma frequency):

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m^* \in_\circ} = \frac{\sigma_\circ}{\in_\circ \tau} \qquad (7.49)$$

فإن العلاقتين السابقتين تصبحان:

$$\begin{aligned} n_1^2 - n_2^2 &= \frac{\in}{\in_\circ} - \frac{\omega_p^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \\ 2n_1 n_2 &= \frac{\omega_p^2\tau}{\omega\left(1+\omega^2\tau^2\right)} \end{aligned} \qquad (7.50)$$

وهنا يجب التذكير بأننا افترضنا بأن النواقل الحرة هي فقط التي تمتص الضوء، وأن الحد $\left(\frac{\in}{\in_\circ}\right)$ من الجزء الحقيقي للدالة $\in(\omega)$ يمثل مساهمة جميع الأسباب الأخرى غير النواقل الحرة في قيمة $\in(\omega)$ للبلورة. وحتى نجعل المعالجة سهلة نفترض بأن $\in(lattice) \cong \in_\circ$ (أي $\frac{\in}{\in_\circ} \cong 1$).

ونلاحظ في العلاقة (7.50) أن لدينا عدة ترددات: تردد البلازما ω_p وهي تتناسب طرديًا مع كثافة النواقل الحرة، وتردد الضوء المستخدم ω ، ثم تردد التصادمات $\left(\frac{1}{\tau}\right)$ أي تصادمات الإلكترون مع الفونونات والشوائب وغيرها.

وتمثل العلاقات (7.50) مساهمة النواقل الحرة في معامل انكسار الضوء في المواد $n_1(\omega), n_2(\omega)$. وسوف نبين الآن ما تتبئ به هذه العلاقات عن الخصائص الضوئية للفلزات وأشباه الموصلات في مناطق ثلاث من مناطق الطيف الضوئي كما عرفناه في المقدمة. وهذه المناطق هي: منطقة الطاقات المنخفضة $\omega\tau << 1 << \omega_p\tau$ ، ثم منطقة الطاقات المتوسطة $1 << \omega\tau << \omega_p\tau$ ، ثم منطقة الطيف فوق البنفسجي العالي الطاقة $\omega > \omega_p$ و $\omega \approx \omega_p$.

أ- منطقة الطاقات المنخفضة $\omega\tau << 1 << \omega_p\tau$ (الأشعة تحت الحمراء والميكروية) وفي هذا المدى تصبح العلاقات (7.50) كما يلي:

$$\left.\begin{aligned} n_1^2 - n_2^2 &= 1 - \omega_p^2\tau^2 \cong -\omega_p^2\tau^2 \\ 2n_1n_2 &= \frac{\omega_p^2\tau}{\omega} = \frac{\left(\omega_p\tau\right)^2}{\omega\tau} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.51)$$

أي أن $\in_1(\omega)$ سالب القيمة وثابت، بينما $\in_2(\omega)$ ذو قيمة كبيرة، أي $|\in_2(\omega)| >> |\in_1(\omega)|$. وعليه فإن معامل الانكسار يساوي تقريبًا

$$n^2 = \in \cong i \in_2$$

$$n = \in_2^{1/2} \frac{(1+i)}{\sqrt{2}}$$

وعليه فإن الجزئين $n_1(\omega), n_2(\omega)$ متساويان تقريبًا:

$$n_1(\omega) \approx n_2(\omega) = \sqrt{\frac{\in_2(\omega)}{2}} = \sqrt{\frac{\omega_p^2\tau}{2\omega}}$$

وتزداد قيمة كل من n_1, n_2 مع انخفاض ω. وحيث أن $n(\omega) >> 1$ أيضًا فإن معامل الانعكاس يقترب من (1) ويكون الفلز عاكسًا جيدًا للضوء في هذا المدى من الأطوال الموجية

$$R = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2} \cong 1 - \frac{2}{n_1} \quad \text{.................... (7.52)}$$

ب- منطقة الطاقات المتوسطة $1 < \omega\tau << \omega_p \tau$

وضمن هذا المدى من طاقة الأمواج الضوئية فإن العلاقة (7.50) تؤول إلى

$$\epsilon_1 = n_1^2 - n_2^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \cong -\frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{.................... (7.53)}$$

وهي كبيرة وسالبة، وكذلك فإن

$$\epsilon_2 = 2n_1 n_2 = \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau} = \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{1}{\omega\tau} \quad \text{.................... (7.54)}$$

أي أن:

$$|\epsilon_2| << |\epsilon_1|$$

ومن العلاقة (7.53) فإن الجزئين n_1, n_2 يمكن إيجادهما كما يلي

$$(n_1 - n_2)(n_1 + n_2) = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

أو:

$$(n_2 - n_1)(n_1 + n_2) = \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

وهذا يعني بأن $n_2 >> n_1$، وعليه فإن العلاقة السابقة تصبح

$$n_2^2 \cong \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \quad \text{أو} \quad n_2 \approx \frac{\omega_p}{\omega} \quad ....\ (7.55)$$

ومن العلاقة (7.54) نجد أن الجزء n_1 يساوي

$$2n_1n_2 = n_2^2 . \frac{1}{\omega\tau} \quad \Rightarrow \quad n_1 = \frac{1}{2}\frac{\omega_p}{\omega^2\tau} \quad ....(7.56)$$

وحيث أن $n_2 >> n_1$ فإن معامل الانعكاس يكون كبيرًا

$$\left.\begin{aligned} R &= \frac{(n_1-1)^2+n_2^2}{(n_1+1)^2+n_2^2} = \frac{(n_1+1)^2+n_2^2-4n_1}{(n_1+1)^2+n_2^2} \approx \frac{n_2^2-4n_1}{n_2^2} = 1-\frac{4n_1}{n_2^2} \\ &= 1-2\frac{\omega_p}{\omega^2\tau}\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2 = 1-\frac{2}{\omega_p\tau} \end{aligned}\right\} ....(7.57)$$

وبما أن $\omega_p\tau >> 1$ فإن الفلز يكون عاكسًا جيدًا للضوء في هذه المنطقة أيضًا.

ج- **منطقة الضوء فوق البنفسجي** $\omega >> \omega_p$ أو $\omega \cong \omega_p$

وفي هذه المنطقة نفترض أيضًا بأن $\omega\tau >> 1$ وعليه فإن

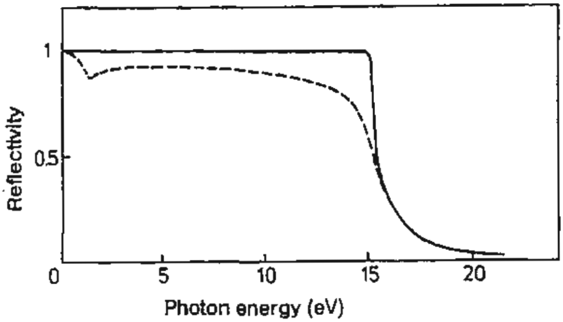
$$n_1^2 - n_2^2 \cong 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad ....\ (7.58)$$

$$2n_1n_2 \cong \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 . \frac{1}{\omega\tau} \quad ....\ (7.59)$$

ويظهر من (7.59) بأن $2n_1n_2 \approx 0$ ، وبالربط مع (7.58) نجد بأن $n_1 >> n_2$ وبالتالي $n_1 \cong 1$. أي أن معامل الانعكاس ينخفض بسرعة نحو الصفر عندما تقترب ω من تردد البلازما ω_p.

$$R=\frac{n_2^2}{n_2^2+4}\cong\frac{n_2^2}{4}=\frac{1}{16}\left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^4\left(\frac{1}{\omega\tau}\right)^2 \quad\text{.................... (7.60)}$$

وهكذا ينعدم الضوء المنعكس عن سطح الفلز (عندما $\omega\ge\omega_p$)، ويصبح الفلز شفافًا في هذا المدى من الترددات. ويمثل الشكل (7.5) ملخصًا لهذه النتائج.



الشكل (7.5): معامل الانعكاس للغاز الحر

.($\sigma=3.6\times10^5(\text{ohm.sm})^{-1}$ ، $\hbar\omega_p=15.2eV$)

منحنى الانعكاس للألامنيوم (الخط المنقط)

7-4-1 امتصاص الضوء في أشباه الموصلات

تكون كثافة النواقل الحرة "n" (عددها في وحدة الحجوم) أقل مما هي في الفلزات وبالتالي فإن قيمة معامل التوصيل $\sigma_\circ$ تكون منخفضة بحيث نستطيع أن نفترض بأن $\frac{\sigma_\circ}{\in_\circ\omega}<<1$ ، وعندئذ فإن $\in_2<<\in_1$ أو أن:

$$2n_1n_2<<\left(n_1^2-n_2^2\right)$$

ومن ذلك نرى بأن $n_1>>n_2$ وأن $n_1\approx\sqrt{\frac{\in_1}{\in_\circ}}$ أي أن مساهمة النواقل الحرة في قيمة معامل العزل $\in(\omega)$ تكون ذات قيمة مهملة، ويكون معامل $\left(n_1^2-n_2^2\right)$

العزل ناتجًا عن خصائص البلورة فقط. أما معامل الامتصاص تحت هذه الظروف فيساوي (باستخدام 7.48)

$$\alpha = 2n_2 \frac{\omega}{c} \cong \sqrt{\frac{\mu_\circ}{\epsilon_\circ}} \; \frac{\sigma_\circ}{1+\omega^2\tau^2} \quad \text{.................... (7.61)}$$

ومن هذه النتيجة نجد بأن امتصاص الضوء عند الطاقات المنخفضة $(\omega\tau << 1)$ ثابت ولا يعتمد على التردد، ولكنه ينخفض بسرعة $\left(\frac{1}{\omega^2}\right)$ عند الترددات العالية.

7–5 الخواص الضومغناطيسية (*magneto–optical*) للنواقل الحرة

لقد رأينا في الفصل السابق (بند 6–10) أن تعديلاً يطرأ على حركة النواقل الحرة في البلورات عندما تتعرض البلورة لمجال مغناطيسي (B). فإذا كان المجال المغناطيسي في الاتجاه z مثلاً ($B \parallel z$) فإن حركة الإلكترون في الاتجاه z الموازي للمجال لا تتأثر إطلاقًا وتبقى طاقة الإلكترون في ذلك الاتجاه كما كانت قبل وجود المجال (أي $E_z = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$). أما الحركة في المستوى (x,y) المعامد لاتجاه المجال فتصبح مكممة، ويتحرك الإلكترون في مدارات دائرية مكممة (تسمى مدارات لانداو) وتكون طاقة حركته في المستوى (x,y) على النحو $E_\perp = \left(\ell + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c$ حيث $\ell = 0,1,2,...$ ، وهو يدور حول اتجاه المجال بالتردد السيكلوتروني $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ ، ويكون الفرق في الطاقة بين مدار ما والمدار الذي يليه يساوي $\hbar\omega_c$.

وحتى يكون هذا التكميم ظاهرًا ويمكن مشاهدته تجريبيًا يجب أن يتحقق الشرط $\omega_c\tau > 1$ حيث τ زمن الاسترخاء، ويتطلب ذلك استخدام درجات حرارة منخفضة ($\hbar\omega_c > k_B T$). ومن الطبيعي أن يكون لهذا التكميم أثر واضح على الخصائص التوصيلية والضوئية للنواقل الحرة في البلورات.

ولا يختفي أثر المجال المغناطيسي على خصائص النواقل الحرة حتى عندما يكون المجال ضعيفاً وتكميم الطاقة غير هام ($\hbar\omega_c < k_B T$). وسبب ذلك أن المجال المغناطيسي يعدل من التشابه (أو التناسق بين الاتجاهات) symmetry في البلورة إذ يصبح اتجاه المجال مميزاً عن غيره من الاتجاهات داخل البلورة، وبالتالي فإن انتظام قيم الخصائص الفيزيائية (مثل σ, ϵ) في الاتجاهات المختلفة يطرأ عليه تعديل، إذ تختلف قيمة (σ) مثلاً في الاتجاه z عن قيمتها في المستوى (x, y).

ونستطيع استخدام المعالجة الكلاسيكية لحساب الخواص الضومغناطيسية للنواقل الحرة إذا كان المجال ضعيفاً نسبيًا. فإذا وضعت البلورة تحت تأثير مجال مغناطيسي في الاتجاه z ($B \parallel z$) وسقط عليها أمواج كهرومغناطيسية (ضوئية أو تحت الحمراء) باتجاه مواز لاتجاه المجال المغناطيسي، فإن معادلة الحركة للإلكترون يمكن كتابتها (كلاسيكيًا) على النحو:

$$m\ddot{r} = -kr - e\left(\vec{E} + \dot{r} \times \vec{B}\right) \qquad (7.62)$$

(حيث k هو ثابت القوة المرجّعة للإلكترون (المرتبط)). ولو عرفّنا المقدار $\omega_0^2 = \dfrac{k}{m}$ وجعلنا $B \parallel z$ ، وأن المجال الكهربائي للأمواج الكهرومغناطيسية $\vec{E}$ يقع في المستوى (x, y)، فإن المركبتين x, y للمعادلة السابقة تصبحان كما يلي

$$\left.\begin{aligned} \ddot{x} + \frac{e}{m}\dot{y}B + \omega_0^2 x &= -\frac{e}{m}E_x \\ \ddot{y} - \frac{e}{m}\dot{x}B + \omega_0^2 y &= -\frac{e}{m}E_y \end{aligned}\right\} \qquad (7.63)$$

7–5–1 ظاهرة فارادي (*Farady Effect*)

إن اختيار اتجاه المجال المغناطيسي بحيث يكون موازيًا لاتجاه انتشار الأمواج الكهرومغناطيسية داخل البلورة هو ما يسمى بوضع ظاهرة فارادي (Farady

orientation). وهذه الظاهرة هي دوران مستوى الاستقطاب للضوء المستقطب خطيًا بزاوية معينة نتيجة مروره داخل البلورة موازيًا للمجال المغناطيسي. أي أن مستوى الاستقطاب (plane of polarization) يدور زاوية مقدارها θ يعتمد مقدارها على شدة المجال، وسمك العينة ونوع المادة. وحتى نفهم هذه الظاهرة فإننا نحلل الضوء المستقطب استقطابًا خطيًا إلى مركبتين أحداهما مستقطبة استقطابًا دائريًا نحو اليمين، والثانية مستقطبة استقطابًا دائريًا نحو اليسار، وهما يُمثلان كما يلي:

$$E_x = E_o \cos \omega t \qquad E_y = E_o \sin \omega t \quad \text{(i)}$$

$$E_x = E_o \cos \omega t \qquad E_y = -E_o \sin \omega t \quad \text{(ii)}$$

وهما يسيران بسرعتين مختلفتين داخل المادة لأن أحداهما تدور مع اتجاه دوران الإلكترونات (ω_L) والثانية تدور بالعكس، وهذا يؤدي إلى اختلاف معامل الانكسار للمركبة الأولى عنه للثانية. وبسبب هذا الاختلاف بينهما في السرعة، فإن مستوى الاستقطاب يكون قد دار زاوية معينة عندما يجتمعان معًا عند الخروج من المادة. ولإيضاح هذه المفاهيم وحسابها كميًا نعود إلى المعادلة (7.63)، ونُعَرِّف المتغيرات التالية:

$$\left.\begin{aligned} u_\pm &= x \pm iy \\ E_\pm &= E_x \pm iE_y = E_o e^{\pm i(\omega t - k_\pm z)} \end{aligned}\right\} \quad \text{.................... (7.64)}$$

ونفترض حلولاً متفقة مع تغير المجال الكهربائي $E_\pm$ ، أي:

$$u_\pm = e^{\pm i(\omega t - k_\pm z)} \quad \text{.................... (7.65)}$$

نعوض في المعادلة (7.63) لنحصل على:

$$u_{\pm} = \frac{-e/m \; E_{\pm}}{\left(\omega_o^2 - \omega^2\right) \pm \omega\omega_c} \quad \text{.................. (7.66)}$$

وبالتالي فإن شدة الاستقطاب P تساوي

$$P = -Ner$$

حيث N هو عدد الالكترونات في وحدة الحجم، أي أن

$$P_{\pm} = \frac{Ne^2/m \; E_{\pm}}{\left(\omega_o^2 - \omega^2\right) \pm \omega\omega_c} \quad \text{.................. (7.67)}$$

ولو عرفنا تردد البلازما بأنه يساوي $\omega_P^2 = \frac{Ne^2}{m \in_o}$ ، وحيث أن التردد السيكلوتروني يساوي $\omega_c = \frac{eB}{m}$ فإن:

$$P_{\pm} = \frac{\in_o \; \omega_P^2 E_{\pm}}{\left(\omega_o^2 - \omega^2\right) \pm \omega\omega_c} \quad \text{.................. (7.68)}$$

ومن تعريف التيار الإزاحي D فإن:

$$\left.\begin{aligned} D_{\pm} &= \in_o E_{\pm} + P_{\pm} \\ &= \in_{\pm} E_{\pm} \end{aligned}\right\} \quad \text{.................. (7.69)}$$

وبالتعويض من (7.69) في (7.68) نجد أن:

$$\frac{\in_{\pm}}{\in_o} = 1 + \frac{\omega_P^2}{\left(\omega_o^2 - \omega^2\right) \pm \omega\omega_c} \quad \text{.................. (7.70)}$$

ومن تعريف معامل الانكسار للضوء داخل المادة بأنه $n_{\pm}^2 = \frac{\in_{\pm}}{\in_o}$ نحصل على:

$$n_{\pm}^2 = 1 + \frac{\omega_P^2}{\left(\omega_o^2 - \omega^2\right) \pm \omega\omega_c} \quad \text{.................. (7.71)}$$

وعندما تكون $\omega_p^2 << \left(\omega_o^2 - \omega^2\right) \pm \omega\omega_c$ فإن:

$$\left.\begin{aligned} n_\pm &= \left(1 + \frac{\omega_p^2}{\left(\omega_o^2 - \omega^2\right) \pm \omega\omega_c}\right)^{1/2} \\ &\approx 1 + \frac{1}{2}\frac{\omega_p^2}{\left(\omega_o^2 - \omega^2\right) \pm \omega\omega_c} \end{aligned}\right\} \text{.................... (7.72)}$$

وحيث أن زاوية دوران مستوى الاستقطاب تساوي:

$$\theta = \frac{1}{2}\left(\theta_+ - \theta_-\right) \text{.................... (7.73)}$$

وأن:

$$\theta_\pm = \omega.\frac{\ell}{\upsilon_\pm} = \frac{\omega}{c}\ell n_\pm \text{.................... (7.74)}$$

حيث ℓ سمك العينة، c سرعة الضوء، وبناء على ذلك فإن:

$$\theta = \frac{1}{2}\frac{\omega\ell}{c}\left(n_+ - n_-\right) \text{.................... (7.75)}$$

وبالتعويض من المعادلة (7.72)، نحصل على:

$$\theta = -\frac{\omega_c \omega_p^2 \omega^2 \ell}{2c}\frac{1}{\left(\omega_o^2 - \omega^2\right)^2 - \omega^2\omega_c^2} \text{.................... (7.76)}$$

وإذا أخذنا مساهمة الإلكترونات الحرة فقط (أي $\omega_o = 0$) وأهملنا الإلكترونات المرتبطة، (مع الانتباه إلى أن $\omega_c << \omega$) فإن زاوية الدوران تساوي

$$\theta = -\frac{\ell\omega_p^2\omega_c}{2c\,\omega^2} \text{.................... (7.77)}$$

ويلاحظ من هذه النتيجة أن θ تزداد خطيًا مع شدة المجال المغناطيسي (من خلال ω_c)، كما تزداد خطيًا أيضًا مع عدد النواقل الحرة (من خلال ω_p^2). ومن خلال حاصل الضرب $\omega_p^2\omega_c$ فإن θ تتناسب عكسيًا مع مربع الكتلة الفعالة للإلكترونات $\left(m^*\right)^2$. لذلك فإن تجربة قياس زاوية دوران فارادي (θ) تعتبر طريقة فعالة للحصول على m^* لمعظم المواد شبه الموصلة. ويكون الدوران كبيرًا عندما تكون m^* صغيرة. وعلى سبيل المثال فإن مادة شبه موصلة مثل (InSb) تشتمل على كثافة إلكترونية $N = 10^{17}\ elect/cm^3$ تؤدي إلى دوران مستوى الاستقطاب بزاوية تساوي $250^\circ/mm$ إذا كانت شدة المجال المغناطيسي تساوي (1 Tesla)، وكان الطول الموجي للأشعة الكهرومغنطيسية يساوي $15\mu m$ تقريبًا.

7-5-2 الرنين السيكلوتروني (*Cyclotron resonance*)

عندما يكون المجال المغناطيسي كبيرًا نسبيًا ودرجات الحرارة منخفضة بحيث يكون $\omega_c\tau > 1$ فإن المعالجة يجب أن تأخذ بعين الاعتبار مدارات الإلكترون المكممة حول اتجاه المجال المغناطيسي، وهي المسماة (مدارات لانداو). وتكون طاقة الإلكترونات الموجودة في الشريط الطاقي الواحد ممثلة على النحو:

$E_\ell = \left(\ell + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \dfrac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$ كما مر معنا سابقًا.

أي أن الشريط الطاقي المتصل ينفصل إلى عدة أشرطة جزئية (subbands) كل شريط منها له رقم: $\ell = 0, 1, 2, 3, ...$ ، وهي تمثل تكميم الطاقة الإلكترونية في المستوى المعامد للمجال المغناطيسي ($k_z = const$).

إن انتقال الإلكترونات بين هذه المستويات المكممة يتم من خلال التفاعل مع المجال الكهربائي في الأمواج الكهرومغناطيسية عند سقوطها على عينة رقيقة من المادة. وتعالج هذه الانتقالات باستخدام نظرية الزعزعة في ميكانيكا الكم، إذ

يتم إيجاد هاملتونيون التفاعل بين الإلكترونات والأمواج الكهرومغناطيسية، ثم تحسب القيمة المتوسطة لهذا الهاملتونيون بين الحالة الابتدائية ψ_i والحالة النهائية ψ_f. وقد بيّنت هذه الحسابات أن الانتقال يتم فقط بين مستويين متجاورين، إي عندما $\ell_f - \ell_i = \Delta\ell = \pm 1$ حيث ℓ هو رقم لانداو للمستوى.

ولما كانت عملية الانتقال تخضع لقانون حفظ الطاقة وقانون حفظ الزخم للإلكترون، فإن قانون حفظ الزخم يشترط أن:

$$\left(k_f - k_i\right)_z = k_{Photon}$$

ولكن k_{Photon} صغير جدًا بالمقارنة مع المتجه الموجي للإلكترون داخل البلورة (وهو من رتبة $\frac{\pi}{a}$)، وعليه فإن الشرط السابق يصبح:

$$\left(k_z\right)_f = \left(k_z\right)_i \quad \text{.................. (7.78)}$$

أي أن المتجه الموجي للإلكترون في الاتجاه z لا يتغير أثناء عملية الانتقال (يكون الانتقال رأسيًا) بين مستويات لانداو.

كذلك فإن قانون حفظ الطاقة يشترط أن يكون الفرق في طاقة الإلكترون عند انتقاله مساويًا لطاقة الفوتون، وحيث أن الفرق في طاقة الإلكترون عند انتقاله يساوي:

$$\Delta E = E_f - E_i = \pm\hbar\omega_c \quad \text{.................. (7.79)}$$

فإن ذلك يعني أن الانتقال يتم عندما:

$$\hbar\omega = \pm\hbar\omega_c \quad \text{.................. (7.80)}$$

فعند الانتقال من المستوى $\ell \rightarrow (\ell + 1)$ فإن $\Delta E > 0$ ويحصل امتصاص للفوتون من الموجة الكهرومغناطيسية. أما الانتقال من المستوى $\ell \rightarrow (\ell - 1)$ فإن

$\Delta E < 0$ ويحصل انبعاث للفوتون. والعملية الرئيسية هي في العادة امتصاص للفوتونات من الأمواج الكهرومغناطيسية. وتتم عملية الامتصاص عندما يكون تردد الأمواج الكهرومغناطيسية مساويًا لتردد الإلكترونات في مداراتها، معادلة (7.80). ولذا يطلق على عملية الامتصاص هذه أسم (الرنين السيكلوتروني). وفي العادة يتم إجراء هذه التجربة ومشاهدة هذا الرنين بإحدى طريقتين:

- تثبيت المجال المغناطيسي B المسلّط على العينة وتغيير تردد الضوء الساقط عليها (ω) تدريجيًا حتى يحصل انخفاض شديد في شدة الضوء النافذ من العينة (أي امتصاص) عندما $\omega = \omega_c$.
- تثبيت تردد الضوء (ω) الساقط على العينة، وتغيير شدة المجال المغناطيسي B تدريجيًا حتى تتساوى $\omega = \omega_c$.

ومن معرفة تردد الضوء الساقط ω عند حصول الرنين وتحديد قيمة المجال المغناطيسي B عند القيمة العظمى للامتصاص نستطيع إيجاد الكتلة الفعالة للإلكترونات (m^*).

وبشكل عام فإن قيمة m^* تختلف باختلاف اتجاه المجال المغناطيسي بالنسبة لمحاور البلورة الرئيسية وذلك لأن السطح المتساوي الطاقة حول النقطة الدنيا في شريط التوصيل لا يكون في كثير من المواد سطحًا كرويًا، أي أن:

$$E(k) \neq \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right)$$

بل يكون سطحًا على هيئة قطع ناقص ثلاثي (ellipsoid)، أي:

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{k_x^2}{m_1^*} + \frac{k_y^2}{m_2^*} + \frac{k_z^2}{m_3^*}\right)$$

وفي هذه الحالة فإننا نشاهد أكثر من تردد رنيني واحد، وبالتالي نجد أكثر من قيمة واحدة للكتلة الفعالة m^*. وقد بينت كثير من التجارب على مادتي السيلكون (Si) والجرمانيوم (Ge) بأن الكتلة الفعالة لها قيمتان الأولى $m_\ell = m_1$ في الاتجاه الموازي للمحور الرئيسي للقطع الناقص والثانية $m_t = m_2 = m_3$ في الاتجاهين الآخرين.

أما مدى طاقة الفوتونات الذي تتحقق عنده المعادلة (7.80)، ونستطيع عندئذ مشاهدة ظاهرة الرنين السيكوتروني في معظم المواد شبه الموصلة، فهو يتراوح ما بين $10^{-3}eV \rightarrow 10^{-2}$ [وذلك يعتمد على شدة المجال المغناطيسي B وعلى قيمة الكتلة الفعالة للإلكترون m^*].

7–6 انتقال الإلكترونات بين الشرائط (*Interband Transition*)

لقد عالجنا في البنود السابقة انتقال الإلكترونات من الحالات المشغولة إلى الحالات الفارغة ضمن الشريط الطاقي الواحد (Intraband) الذي يكون عادة مملوءًا بشكل جزئي. وكانت المعالجة باستخدام الميكانيكا الكلاسيكية حيث اعتمدت نموذج الغاز الإلكتروني الحر الذي يهمل اعتماد معامل العزل على المتجه الموجي للإلكترونات، أي $\in(\omega,k) = \in(\omega)$. كما أن طاقة الفوتونات $(\hbar\omega)$ المستخدمة لإثارة الإلكترونات وانتقالها ضمن الشريط الواحد تكون منخفضة، وأقل من الفجوة الطاقية E_g.

وعندما تزداد طاقة الفوتونات بحيث تتجاوز الفجوة الطاقية بين شريطين (أي $\hbar\omega \geq E_g$) فإن انتقال الإلكترونات من شريط طاقي إلى شريط آخر يصبح ممكنًا على أن تتوافر حالات شاغرة في الشريط الآخر. ويطلق على هذه الانتقالات "انتقالات بين الشرائط" (Interband). فالإلكترون ينتقل من الحالة الابتدائية (i, k_i) في

الشريط الأول إلى الحالة الشاغرة النهائية في الشريط الثاني (j, k_j) (أنظر الشكل 7.6) تحت تأثير التفاعل مع المجال الكهربائي للموجة الكهرومغناطيسية. أما هاملتونيون هذا التفاعل فهو يساوي

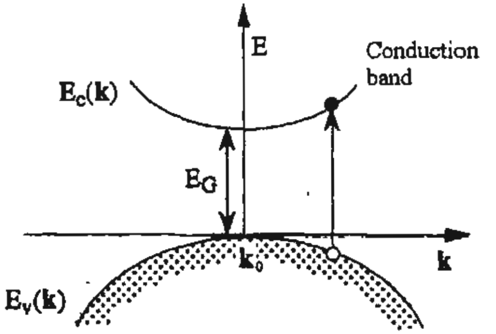
$$H' = \frac{eA_\circ}{mc} e^{i(q\cdot r-\omega t)} \vec{e}.\vec{p}$$

حيث $\vec{q}$ هو المتجه الموجي للموجة الكهرومغناطيسية ($|q| = \frac{2\pi}{\lambda}$)

$\vec{e}$ هو اتجاه الاستقطاب (وهو يعامد $\vec{q}$، أي $\vec{e}\cdot\vec{q} = 0$)

$A_\circ$ هو سعة الاهتزاز للجهد المتجه (وعلاقته مع المجال الكهربائي $E_\circ = \frac{i\,\omega}{c} A_\circ$)

p الزخم الإلكتروني



الشكل (7.6): تمثيل الانتقالات المباشرة

وباستخدام نظرية الزعزعة في ميكانيكا الكم، فإن معدل احتمال انتقال الإلكترون من الحالة i إلى الحالة j وذلك بامتصاصه للفوتون $(\hbar\omega)$ يساوي:

$$P_{i\to j}=\frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{eA_\circ}{mc}\right)^2\left|<\psi_i\left|e^{+iq.r}\vec{e}.\vec{p}\right|\psi_j\right|^2\delta\left(E_j-E_i-\hbar\omega\right)$$

ولو أجرينا جمعًا فوق جميع الحالات (i, j) الممكنة والتي تبتعد عن بعضها بمقدار $(\hbar\omega)$ على مقياس الطاقة، فإننا نحصل على محصلة عدد هذه الانتقالات في وحدة الزمن، أي أن

$$W=\frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{eA_\circ}{mc}\right)^2.2\sum_{i,j}\left|\left\langle\psi_i\left|e^{iq.r}\vec{e}.\vec{p}\right|\psi_j\right|^2\delta\left(E_j-E_i-\hbar\omega\right)\text{ .... (7.81)}$$

حيث وضع المقدار 2 لشمول اتجاهي الزخم الأسبيني للإلكترون.

وقبل الاستمرار في حساب الكميات الضوئية الماكروسكوبية $(\in(\omega),\sigma(\omega))$ فإن علينا أن نلاحظ أن عملية الإنتقال تخضع لقانوني حفظ الطاقة، وحفظ الزخم (المتجه الموجي k). لذلك فإن الفرق في طاقة الإلكترون عند انتقاله من $(i\to j)$ يجب أن يساوي طاقة الفوتون:

$$E_j-E_i=\hbar\omega\text{ .... (7.82)}$$

كذلك فإن التغير في المتجه الموجي للإلكترون يجب أن يساوي المتجه الموجي للفوتون:

$$k_j-k_i=q\text{ .... (7.83)}$$

ويتضح هذا أيضًا من المعادلة (7.81) إذ أن القيمة المتوسطة للهاملتونيون H' بين الحالتين (i, j) تساوي صفرًا إذا لم يتحقق الشرطان (7.83)، (7.82). وفي التجارب العملية يستخدم الضوء المرئي أو الأشعة تحت الحمراء أو الأشعة فوق البنفسجية، وفي جميع التجارب يكون الطول الموجي لهذه الأمواج الكهرومغناطيسية أكبر كثيرًا من المسافة بين الذرات (ثابت الشبيكة a). وعليه

فإن المتجه الموجي q للفوتونات الساقطة على العينة أصغر كثيرًا من المتجه الموجي للإلكترون ضمن منطقة برلوان، أي أن $\vec{q} << k_i, k_j$ وبالتالي نستطيع إهمال قيمة q (التقريب الثنائي الكهربائي .dipole approx)، ويصبح الشرط (7.83)

$$k_j = k_i$$

وهو ما يسمى بالانتقال المباشر (direct) أو الانتقال الرأسي (vertical) حيث لا يتغير الزخم الإلكتروني (أو المتجه الموجي له) أثناء الانتقال من شريط لآخر.

ولهذه الانتقالات بداية تسمى "العتبة" threshold، وهي تتمثل في حصول أول الانتقالات (أقلها طاقة) عندما تصبح طاقة الفوتونات ($\hbar\omega$) مساوية للفجوة الطاقية بين الشريطين E_g (الفرق في الطاقة بين أعلى نقطة في شريط التكافؤ وأدنى نقطة في شريط التوصيل)، ويستمر عدد هذه الانتقالات في الازدياد مع زيادة ($\hbar\omega$) إلى أن نصل إلى عتبة أخرى تتقارب عندها نقاط من الشريط الأول مع نقاط أخرى في الشريط الثاني.

وتحصل هذه الانتقالات في الفلزات من شرائط مملوءة بالإلكترونات إلى شريط التوصيل المملوء جزئيًا، أو من شريط التوصيل إلى شريط آخر فارغ أعلى منه طاقةً. وبالإضافة إلى امتصاص الضوء بسبب هذه الانتقالات بين الشرائط، فإن النواقل الحرة الموجودة في شريط التوصيل في الفلزات تمتص الضوء أيضًا، مما يجعل عملية الامتصاص أكثر تعقيدًا في الفلزات منها في المواد العازلة أو شبه الموصلة. ففي المواد العازلة أو شبه الموصلة تكون أعداد النواقل الحرة صغيرة جدًا، ولذا فإن عملية الامتصاص الناتجة عن انتقال الإلكترونات بين الشرائط تكون هي العملية الرئيسية (ويمكن إهمال عملية امتصاص النواقل الحرة) ابتداءً من تردد العتبة ($\hbar\omega = E_g$)، ويزداد الامتصاص بشكل حاد وسريع بعد ذلك، وتسمى هذه

الزيادة الحادة في الامتصاص بعد زيادة التردد فوق تردد العتبة بـ "حافة الامتصاص الأساسية" fundamental absorption edge. ((ويمكن الحصول على معلومات قيّمة عن عمليات الامتصاص بالقرب من الفجوة الطاقية بين شريط التكافؤ وشريط التوصيل من خلال دراسة وتحليل ظاهرة امتصاص الضوء عند "حافة الامتصاص")).

وبعد هذا التقديم السريع لعمليات الانتقال بين الشرائط، نعود إلى المعادلة (7.81) لاستكمال حساب الكميات $\sigma(\omega), \in(\omega)$. إن الطاقة التي يمتصها النظام في وحدة الزمن من الفوتونات التي طاقتها ($\hbar\omega$) تساوي:

$$Power = (\hbar\omega)W \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.84)$$

حيث W هي عدد الانتقالات في وحدة الزمن. كذلك فإن هذه الطاقة في وحدة الزمن تساوي:

$$Power = \int_V \vec{J}.\vec{E}\, d\vec{r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.85)$$

حيث $\vec{J}$ كثافة التيار في الوسط، $\vec{E}$ هو المجال الكهربائي، ومن العلاقة $\vec{J} = \sigma\vec{E}$ وإجراء التكامل نحصل على:

$$\int_V \vec{J}.\vec{E}\, d\vec{r} = 2\sigma_1(\omega)\frac{\omega^2}{c^2}A_0^2 V \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.86)$$

وبالتعويض في (7.84) نجد أن:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{c^2}{2V}\;\frac{\hbar\omega W}{\omega^2 A_0^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.87)$$

ومن العلاقة بين $\sigma(\omega), \in(\omega)$ نحصل على $\in_2(\omega) = \frac{4\pi}{\omega}\sigma_1$، أي أن:

$$\in_2(\omega) = \frac{2\pi\hbar c^2}{\omega^2}\;\frac{1}{V}\;\frac{W}{A_o^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.88)$$

وبالتعويض عن W من المعادلة (7.81)، تصبح الكمية $\in_2(\omega)$:

$$\in_2(\omega)=\frac{8\pi^2e^2}{m^2\omega^2}\frac{1}{V}\sum_{i,j}<\psi_j|e^{iq.r}\vec{e}.\vec{p}|\psi_i>^2\ \delta(E_j-E_i-\hbar\omega)\text{..........}\ (7.89)$$

ولكن المقدار:

$$\frac{1}{V}\sum_{k_i,k_j}=\frac{1}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}$$

أي أن الجزء $\in_2(\omega)$ من معامل العزل يصبح

$$\in_2(\omega)=\frac{8\pi^2e^2}{m^2\omega^2}\sum_{ji}\int|M_{ij}|^2\frac{1}{(2\pi)^3}d\vec{k}\ \delta(E_j-E_i-\hbar\omega)$$

$$=\frac{8\pi^2e^2}{m^2\omega^2}\sum|M_{ij}|^2\int_V\frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\ \delta(E_j-E_i-\hbar\omega)\ \text{........}\ (7.90)$$

حيث:

$$M_{ij}=\langle\psi_j|\vec{e}.\vec{p}|\psi_i\rangle$$

باعتبار أن:

$$e^{iq.r}\approx 1$$

ولكن التكامل فوق V (وهو حجم منطقة برلوان) ليس إلا كثافة الحالات الممكنة للشريطين اللذين يحصل بينهما انتقال الإلكترونات، وتسمى الكثافة المشتركة (Joint Density of States)، ويرمز لها بالرمز (JDS)، وهي تساوي:

$$\begin{aligned}JDS&=\int_V\frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\ \delta(E_j-E_i-\hbar\omega)\\&=\frac{1}{(2\pi)^3}\int_{S_w}\frac{dS_w}{\nabla_k(E_j-E_i)}\end{aligned}\qquad\text{..................}\ (7.91)$$

حيث حولنا التكامل فوق الحجم V إلى تكامل فوق السطح المتساوي الجهد $E_j-E_i=\hbar\omega$. (لاحظ أن $d\vec{k}=dk_\perp dS_\omega$، وأن $dE=\nabla_kE\ dk_\perp$)

أي أن معامل العزل $\in_2(\omega)$ يتألف من حاصل ضرب القيمة المتوسطة لهاملتونيون التفاعل في كثافة الحالات المشتركة:

$$\in_2(\omega) \sim \left|M_{if}\right|^2 \cdot JDS \qquad (7.92)$$

وهنا يجب التأكيد على النقاط التالية التي اعتمدنا عليها للحصول على هذه النتيجة:

- افترضنا المواد عازلةً أو شبه موصلة. وفيها يكون شريط التكافؤ مملوءًا تمامًا بالإلكترونات بينما يكون شريط التوصيل فارغًا. وعليه فقد أهملنا امتصاص النواقل الحرة.
- اعتمدنا تقريب الثنائي الكهربائي (dipole approx.) في حساب القيمة المتوسطة لهاملتونيون التفاعل، إذ اعتبرنا أن $q \approx 0$ وأن $e^{iq.r} \approx 1$.
- اعتمدنا الانتقالات الرأسية فقط التي لا يتغير فيها المتجه الموجي للإلكترون عند انتقاله، أي أن $k_f = k_i$.
- استخدمنا الوحدات (cgs)، ويمكن التحويل إلى الوحدات الدولية (SI) بأن نضع $\frac{1}{\in_0}$ بدلاً من 4π.

ومن الكميات الضوئية التجريبية التي ترتبط مع $\in_2(\omega)$ معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ وهو يساوي:

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{cn_1} \in_2(\omega) \qquad (7.93)$$

ولذا فإن التغيرات (ونقاط القيم العليا والقيم الدنيا) في كل من $\alpha(\omega)$ و$\in_2(\omega)$ تكون متشابهة. وإذا افترضنا أن $\left|M_{if}\right|^2$ لا تعتمد كثيرًا على k فإن التغير في $\in_2(\omega)$ يتبع بشكل رئيسي التغير في (JDS). وتكون قيمة (JDS) كبيرة عندما

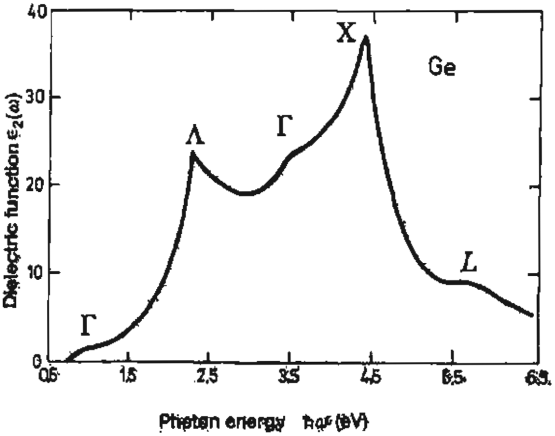
يكون عدد الانتقالات في المدى الطاقي $\hbar\omega \to \hbar(\omega + d\omega)$ كبيرًا. ويحصل هذا الوضع عندما يكون شريط التوصيل (الفارغ) موازيًا لشريط التكافؤ (المملوء) فوق منطقة في فضاء k يكون فيها الفرق في الطاقة بين الشريطين ثابتًا تقريبيًا. وعندئذٍ يكون عدد الحالات الابتدائية والنهائية المتوفرة للإلكترونات كبيرًا، أي عندما

$$\nabla_k E_c(k) = \nabla_k E_v(k)$$

أو:

$$\nabla_k\left(E_c(k) - E_v(k)\right) = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7.94)$$

حيث $E_c(k)$ هو شريط التوصيل، $E_v(k)$ هو شريط التكافؤ. ويحدد هذا الشرط (7.94) النقاط الحرجة في فضاء k (نهاية عظمى، نهاية دنيا، نقطة سرجية ...) كما مر معنا سابقًا وهي نقاط يحددها البناء الشريطي للمادة. وتسبب هذه النقاط الحرجة بروز نقاط واضحة في طيف $\epsilon_2(\omega)$ وفي طيف معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$. وكمثال على ذلك أنظر الشكل (7.7) لِطَيْف $\epsilon_2(\omega)$ كما تم إيجاده تجريبيًا.



الشكل (7.7): الطيف التجريبي لمعامل العزل $\varepsilon_2(\omega)$ لمادة الجرمانيوم حيث تظهر النقاط الحرجة التي تكون عندها كثافة الحالات كبيرة.

لذلك فأن إجراء دراسة لمعامل امتصاص المادة من خلال قياسه فوق مدى واسع من طاقة الفوتونات $\hbar\omega$ وتحت درجات حرارة مختلفة يعطينا معلومات هامة عن بناء شرائط الطاقة.

ولنأخذ مثالاً بسيطًا يوضح لنا أن دراسة الامتصاص عند "الحافة" تزودنا بمعلومات عن طبيعة عمليات الانتقال بين الشريطين:

نأخذ البناء الشرائطي لمادة شبه موصلة بحيث تكون أدنى نقطة في شريط التوصيل وأعلى نقطة في شريط التكافؤ عند نفس النقطة في فضاء k، ولتكن هذه النقطة $k_\circ$ (أنظر الشكل 7.6)، وبناء على ذلك فإن:

$$\left.\begin{aligned} E_C &= E_g + \frac{\hbar^2}{2m_c}\left(k-k_\circ\right)^2 \\ E_V &= -\frac{\hbar^2}{2m_v}\left(k-k_\circ\right)^2 \end{aligned}\right\} \qquad (7.95)$$

وبالتالي فإن قانون حفظ الطاقة يصبح

$$\hbar\omega = E_j - E_i = E_c - E_v = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu}\left(k-k_\circ\right)^2 \qquad (7.96)$$

حيث:

$$\frac{1}{\mu} = \left(\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v}\right)$$

أي أن:

$$\left(\hbar\omega - E_g\right) = \frac{\hbar^2}{2\mu}\left(k-k_\circ\right)^2$$

وكذلك فإن:

$$\nabla_k\left(E_j - E_i\right) = \frac{\hbar^2}{\mu}\left(k-k_\circ\right)$$

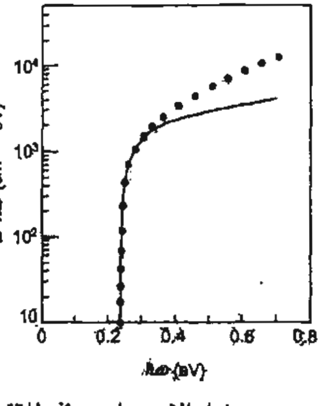
وبالتعويض في كثافة الحالات المشتركة (معادله 7.91) نجد أن:

$$JDS \approx (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$$

وبالتالي فإن كل من $\in_2(\omega)$ ، $\alpha(\omega)$ يتناسب طرديًا مع هذا المقدار:

$$\alpha(\omega) \approx \frac{1}{\omega}(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (7.97)$$

هذا إذا كانت القيمة المتوسطة $|M_{ij}|$ لا تساوي صفرًا، أي أن عملية الانتقال مسموح بها. أما إذا كانت عملية الانتقال ممنوعة ($M_{ij}=0$) عند النقطة ($k_\circ$)، فيمكن أن ننشر الكمية M_{ij} على شكل متوالية بالقرب من $k_\circ$ ونحتفظ بالحد الأول فقط مما يجعل $\alpha(\omega) \approx \in_2(\omega) \approx (\hbar\omega - E_g)^{3/2}$ ، ويتم ذلك باعتبار أن M_{ij} تعتمد على المتجه k. ويمثل الشكل (7.8) النتائج التجريبية لقياس $\alpha(\omega)$ وكيفية اعتماده على طاقة الفوتونات الساقطة على العينة للمادة شبه الموصلة (InSb). ويظهر أنه يجب إجراء تعديل على شكل شريط التوصيل بحيث يختلف عن الشكل التربيعي ($E \sim (k-k)^2$) عند القيم العالية للطاقة $\hbar\omega > E_g$.



الشكل (7.8): حاصل ضرب معامل الامتصاص في طاقة الفوتونات لمادة InSb ومنه يظهر أن حاصل الضرب هذا يعتمد على ω على النحو $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$.

وهذا الشكل مثال واضح على الانتقالات الرأسية المباشرة بين الشريطين وذلك لأن أدنى نقطة لشريط التوصيل وأعلى نقطة لشريط التكافؤ يقعان عند نفس النقطة في فضاء k، وهي مركز منطقة برلوان (أي عند $k_{\circ} = 0$).

1–6–7 أثر الإكستون (*Exciton effect*)

عند دراسة امتصاص الضوء في كثير من المواد شبه الموصلة (Semiconductors) بالقرب من "الحافة"، أي عندما $\hbar\omega \approx E_g$، تمكن العلماء من مشاهدة قمة أو أكثر في طيف الامتصاص عندما تكون طاقة الفوتونات أقل قليلاً من E_g (أي عندما $\hbar\omega = E_g - \Delta$، حيث تتراوح ما بين $\Delta = 10^{-2} - 10^{-3}\, eV$)، وحيث لا يتوقع أن يكون هناك امتصاص.

ويعزى وجود هذه القمة أو القمم في طيف الامتصاص عند طاقة أقل قليلاً من E_g إلى أن طاقة الفوتون ($\hbar\omega$) التي تقل عن E_g بمقدار ضئيل استطاعت أن تثير الإلكترون من شريط التكافؤ ولكن لم تحرره تمامًا، بل بقي مرتبطًا مع الثقب الموجود في شريط التكافؤ. أي أن الفوتون استطاع أن يولد زوجًا مرتبطًا من (إلكترون – ثقب) bound electron–hole pair. ويطلق على هذا الزوج اسم "الإكستون". وسبب الارتباط بين الزوج (e–h) هو قوة الجذب الكهربائية (قوة كولم). فلم تكن طاقة الفوتون كافية لانفصالهما عن بعضهما البعض ليذهب الإلكترون إلى شريط التوصيل ويبقى الثقب في شريط التكافؤ.

ويشبه هذا الجسيم الجديد (الإكستون) ذرة مؤلفة من إلكترون سالب وثقب موجب يدوران حول بعضهما البعض. وتبين الحسابات بأن هذا الإكستون يمكن تشبيهه بذرة هيدروجين الكتلة فيها هي الكتلة المخففة (μ) حيث

$\frac{1}{\mu}=\frac{1}{m_e}+\frac{1}{m_h}$ ، وهـي في وسـط مـادي معامـل العـزل لـه $\in$ ، وهـذا يجعـل القـيم الصحيحة المكممة لطاقة الإكستون (قياسًا على ذرة الهيدروجين) على النحو:

$$\varepsilon_n=-\frac{\mu e^4}{2\hbar^2\left(4\pi\in\right)^2}\cdot\frac{1}{n^2}\;.................. (7.98)$$

حيث:

n = 1,2,3,....

وبما أن الإكستون يتأين عندما تصبح طاقة الفوتون مساوية للفجوة الطاقية E_g ، فإن طاقة الإكستون التي نشاهد عندها القمة أو القمم في طيف الامتصاص تساوي

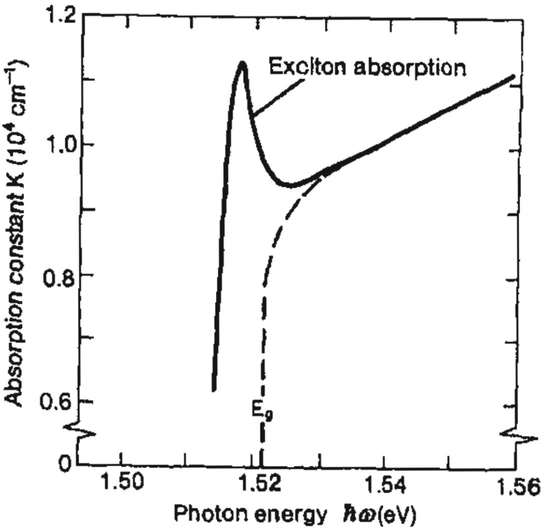
$$E_{ex}=E_g-\frac{\mu e^4}{2\hbar^2\left(4\pi\in\right)^2}\cdot\frac{1}{n^2}\;.................. (7.99)$$

وضمن هـذا النمـوذج فـإن طاقـة الـربط للإكسـتون صـغيرة جـدًا (مـن رتبـة 10 meV)، كما أن نصف قطر الإكستون أكبر بعشرات المرات من نصف قطر بور (a_o) في ذرة الهيدروجين (a_o 20–50). وبسبب ذلك لا يمكن مشاهدة امتصاص الإكستون للضوء إلا عند درجات الحرارة المنخفضة، لأن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى تأين الإكستون بسهولة وبالتالي إلى عدم مشاهدة أثره.

ويظهر لنا في الشكل (7.9) امتصاص الإكستون (عندما n = 1) عند طاقة تساوي تقريباً:

$$\hbar\omega=\left(E_g-0.004\right)eV$$

أي أقل من E_g بمقدار 4 meV.

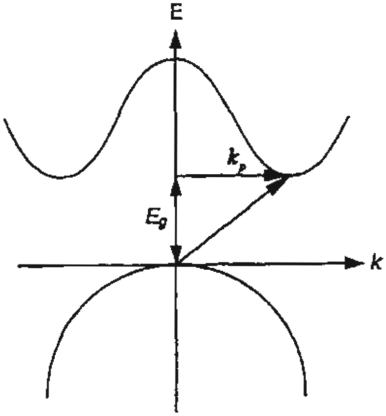


الشكل (7.9): قياس معامل الامتصاص عند درجة حرارة 21K لمادة GaAs بالقرب من الفجوة الطاقية حيث يظهر خط امتصاص الاكستون.

7–6–2 الانتقالات غير المباشرة *Indirect transitions*

لقد رأينا في البند السابق بأن امتصاص الفوتونات في البلورات يستوجب أن تنتقل الإلكترونات بين الشرائط انتقالا مباشرًا (راسيًا) لأن المتجه الموجي للفوتون صغير جدًا (ويمكن إهماله). فينتقل الإلكترون من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية دون أن يتغير المتجه ألموجي له ($k_j = k_i$).

ويحصل في البناء الشريطي لكثير من المواد شبه الموصلة والعازلة أن لا تقع أدنى قيمة للطاقة في شريط التوصيل وأعلى قيمة للطاقة في شريط التكافؤ عند نفس النقطة في فضاء k (انظر الشكل 7.10)



الشكل (7.10): الانتقالات غير المباشرة وفيه يظهر المتجه الموجي للفونون.

وفي هذه الحالة فإن عملية الانتقال الأقل طاقة بين الحالة الابتدائية (i) والحالة النهائية (j) تحتاج إلى مصدر يزود الإلكترون بالزخم اللازم من أجل حفظ الزخم البلوري، أي:

$$k_j - k_i = q \pm k_p$$

حيث q هو المتجه الموجي للفوتونات، وهو يساوي $q \approx 0$.

k_p هو المتجه الموجي للفونون الذي يشارك في العملية.

وذلك لأن الفرق ($k_j - k_i$) في المتجه الموجي للحالتين الابتدائية والنهائية كبير ولا بد من حصول الإلكترون على هذا الفرق من زخم الفونونات المتوفرة في البلورة.

وبناءً على ذلك فإن هذه الانتقالات غير المباشرة (indirect) تصبح ممكنة بمساعدة الفونونات البلورية (وذلك إما بامتصاص فونون أو إشعاع فونون).

ونستطيع أن نكتب قانون حفظ الطاقة، وحفظ الزخم لهذا الانتقال على النحو:

$$\left.\begin{array}{l} k_j = k_i + q \pm k_p = k_i \pm k_p \\ E_j = E_i + \hbar\omega \pm \hbar\omega_p \end{array}\right\} \text{....................} \; (7.100)$$

حيث k_p هو المتجه الموجي للفونون، $\hbar\omega_p$ هي طاقة الفونون المشارك. ونلاحظ هنا بأن الفوتون يوفر المساهمة الرئيسية في الطاقة اللازمة للانتقال ($\hbar\omega_p << \hbar\omega$)، بينما يتحمل الفونون تأمين حفظ الزخم البلوري أثناء العملية.

ومن الواضح في الشكل (7.10) أن الفجوة الطاقية E_g بين قمة شريط التكافؤ وقاع شريط التوصيل هي أيضًا غير مباشرة، وأنها (أي E_g) أقل طاقة من أول انتقال مباشر مسموح به عندما تكون طاقة الفوتونات تساوي $\hbar\omega = E_g + \Delta$. وعليه فإن الانتقالات المباشرة لا يمكن أن تحصل ما دامت الانتقالات غير المباشرة بمساعدة الفونونات هي التي تحصل ضمن هذا المدى، ومن أشهر المواد شبه الموصلة التي تتصف بفجوة طاقية غير مباشرة (indirect band gap) مادة الجرمانيوم (Ge) ومادة السيليكون (Si).

ولما كانت مساهمة الفونونات في عمليات الانتقال غير المباشرة ضرورية (لا يتم الانتقال بدونها)، فإن احتمال حصولها يكون قليلاً بالمقارنة مع الانتقالات المباشرة. ولذلك فإن قيمة مساهمتها في معامل الامتصاص تكون قليلة نسبيًا. وسبب ذلك أن عملية الانتقال غير المباشر تتم على مرحلتين:

- ينتقل الإلكترون في المرحلة الأولى من الحالة الابتدائية $\psi_v(k_i)$ في شريط التكافؤ إلى حالة افتراضية $\psi_a(k_i)$ نتيجة تفاعله مع الفوتون وفي هذه المرحلة لا يتغير المتجه الموجي (يبقى k_i).

- وفي المرحلة الثانية ينتقل الإلكترون من الحالة الافتراضية $\psi_a(k_i)$ إلى الحالة النهائية $\psi_c(k_j)$ في شريط التوصيل نتيجة لتفاعله مع الفونون، وهنا يتغير المتجه الموجي له من ($k_i \rightarrow k_j$).

إذن فالانتقال غير المباشر عملية من الدرجة الثانية (2nd order process)، ولحساب احتمال حصولها نستخدم نظرية الزعزعة من الدرجة الثانية في ميكانيكا الكم.

ولو رمزنا لهاملتونيون التفاعل بين الإلكترون والفوتون بالرمز H_1'

و لهاملتونيون التفاعل بين الإلكترون والفونون بالرمز H_2'

فإن نظرية الزعزعة من الدرجة الثانية تُستخدم لحساب احتمال عملية الانتقال غير المباشر (أو عددها في وحدة الزمن) للإلكترون من الحالة الابتدائية التي كان فيها في شريط التكافؤ ($\psi_v\left(k_i\right)$) إلى الحالة النهائية التي حلّ فيها في شريط التوصيل ($\psi_c\left(k_j\right)$) بمساعدة الفونون ($\hbar\omega_p$)، ومن خلال مروره في كل من الحالتين الوسيطتين الافتراضيتين (virtual) $\psi_\alpha\left(k_i\right)$ ، $\psi_\beta\left(k_j\right)$، ويساوي هذا الاحتمال:

$$W=\frac{2\pi}{\hbar}\left|\begin{array}{l}\sum_\alpha\dfrac{\left\langle\psi_c\left(k_j\right)\middle|H_2'\middle|\psi_\alpha\left(k_i\right)\right\rangle\left\langle\psi_\alpha\left(k_i\right)\middle|H_1'\middle|\psi_v\left(k_i\right)\right\rangle}{E_v\left(k_i\right)-E_\alpha\left(k_i\right)+\hbar\omega}+\\ \sum_\beta\dfrac{\left\langle\psi_c\left(k_j\right)\middle|H_1'\middle|\psi_\beta\left(k_j\right)\right\rangle\left\langle\psi_\beta\left(k_j\right)\middle|H_2'\middle|\psi_v\left(k_i\right)\right\rangle}{E_v\left(k_i\right)-E_\beta\left(k_j\right)+\hbar\omega_p}\end{array}\right|^2 \quad .... (7.101)$$

كما يضرب هذا المقدار بكثافة الفونونات الموجودة في البلورة (عدد بوز)

$$\left(n_p=\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_p}{k_BT}}-1}\right)$$

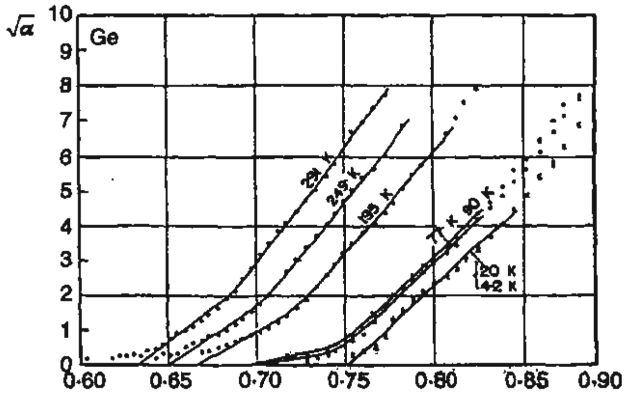
ويجب أن نلاحظ هنا بأن النظام الذي نتعامل معه في حساب W مؤلف من ثلاثة جسيمات: الإلكترون، والفوتون، والفونون. ولذا فإن هذه الحسابات طويلة

ومضنية، وسوف نكتفي بإثبات النتيجة فقط، والتي تعطي العلاقة التالية لمعامل امتصاص الضوء لهذه الانتقالات غير المباشرة:

$$\alpha(\omega) = A\left[\frac{\left(\hbar\omega - E_g + \hbar\omega_p\right)^2}{e^{\frac{\hbar\omega_p}{k_B T}} - 1} + \frac{\left(\hbar\omega - E_g - \hbar\omega_p\right)^2}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_p}{k_B T}}}\right] \quad \text{.................} \quad (7.102)$$

حيث A مقدار ثابت، ويمثل الحد الأول امتصاص الفوتون بالإضافة إلى امتصاص فونون طاقته ($\hbar\omega_p$)، وتكون عتبة الامتصاص عندما $\hbar\omega_a = E_g - \hbar\omega_p$. أما الحد الثاني فيمثل امتصاص الفوتون بالإضافة إلى اطلاق (انبعاث) فونون، وتكون عتبة الامتصاص عندما $\hbar\omega_e = E_g + \hbar\omega_p$.

وبناء على ذلك فلو رسمنا العلاقة البيانية بين $\alpha^{1/2}$ وطاقة الفوتونات $\hbar\omega$ لحصلنا على خط مستقيم ضمن المدى $E_g - \hbar\omega_p < \hbar\omega < E_g + \hbar\omega_p$. أما بعد ذلك ($\hbar\omega > E_g + \hbar\omega_p$) فالمتوقع أن تستمر العلاقة البيانية خطًا مستقيمًا أشد ميلاً (أسرع صعودًا مع زيادة $\hbar\omega$). (انظر الشكل 7.11)



الشكل (7.11): معامل الامتصاص للانتقالات غير المباشرة في مادة السيليكون.

ومن خلال تحديد عتبة الامتصاص الأولى $\hbar\omega_a$ ، وعتبة الامتصاص الثانية $\hbar\omega_e$ يمكن تقدير الفجوة الطاقية $E_g = \frac{\hbar\omega_a + \hbar\omega_e}{2}$.

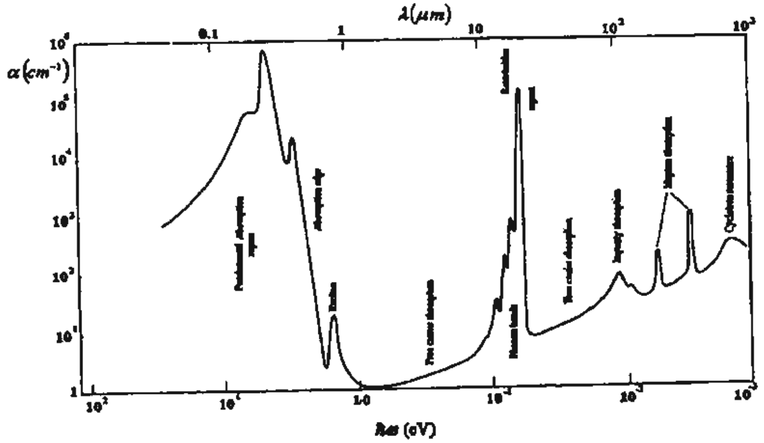
ويلاحظ من الشكل (7.11) أن قيمة معامل الامتصاص للانتقالات غير المباشرة أقل كثيرًا من قيمته للانتقالات المباشرة. كما يلاحظ أيضًا بأن الانتقالات غير المباشرة التي تتم بامتصاص فونون لا تكون موجودة عند درجات الحرارة المنخفضة لأن عدد الفونونات المتوفرة في البلورة يكون قليلاً جدًا، ولذا فإن غالبية الانتقالات هي من النوع الذي يتم بانبعاث فونون. أما عند درجات الحرارة العادية فإن كلا العمليتين (الانتقال بامتصاص فونون، أو بانبعاث فونون) تكون موجودة.

7–7 ملخص لعمليات امتصاص الضوء في الأجسام الصلبة

لقد استعرضنا في البنود السابقة العديد من عمليات امتصاص الضوء في المواد الصلبة وانعكاسه عن سطوحها نتيجة تفاعل الفوتونات مع الإلكترونات والفونونات داخل البلورات. وقد امتدت المعالجة فوق مدى واسع من طاقة الفوتونات (من طاقة الأشعة فوق البنفسجية إلى طاقة الأشعة تحت الحمراء والميكروية). ونقدم هنا ملخصًا لهذه العمليات بشكل مختصر كما يظهر طيف هذه العمليات في الشكل (7.12) لمادة صلبة نفترضها شبه موصلة، وذلك لأن هذه العمليات في المواد شبه الموصلة تشبه مثيلاتها في المواد العازلة وفي الفلزات ولكن بدرجات متفاوتة. ويمكن تلخيص الملامح الرئيسية لهذه العمليات كما يلي:

1) ابتداء من الطرف الأعلى طاقةً للطيف الفوتوني (ضمن الفوق البنفسجي والمرئي) نشاهد امتصاصًا كبيرًا للفوتونات في هذه المنطقة بسبب الانتقالات المباشرة وغير المباشرة للإلكترونات من شرائط التكافؤ إلى شرائط التوصيل (interband transitions) وذلك عندما تكون طاقة الفوتونات تساوي الفجوة الطاقية أو تزيد

عنها، أي $\hbar\omega \geq E_g$. وينشأ عن هذه الانتقالات إيجاد أعداد كبيرة من الإلكترونات الحرة في شريط التوصيل والثقوب المتحركة داخل شريط التكافؤ. ويؤدي وجود هذه الجسيمات المتحركة إلى زيادة في معامل التوصيل الكهربائي للمادة ويطلق على هذه الزيادة "معامل التوصيل الفوتوضوئي" (photoconductivity). وتصل قيمة معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة إلى $10^5 \rightarrow 10^6\,cm^{-1}$. وفي هذه المنطقة أيضًا تظهر بعض الملامح المتعلقة بالنقاط الحرجة في البناء الشريطي (energy band structure) للمادة وتكون هذه الملامح بارزة بوضوح في تجارب قياس معامل انعكاس الضوء عند سطح المادة



الشكل (7.12): طيف الامتصاص فوق مدى واسع لمادة شبه موصلة

ويطلق على الامتصاص في هذه المنطقة "امتصاص الحافة" لأن معامل الامتصاص يزداد بشكل حاد وسريع (من $10 \rightarrow 10^6\,cm^{-1}$ فوق مسافة من الطيف لا تتعدى بضعة أعشار من الإلكترون فولت). وبعد هذا الصعود السريع ينخفض الامتصاص تدريجيًا (ابتداء من حوالي 10 eV فما فوق). وضمن هذه المنطقة، وبالقرب من حافة الامتصاص نشاهد قمة صغيرة في طيف الامتصاص ناتجة عن

أثر الإكستون وعلى مسافة أقل قليلاً من E_g أي عندما $\hbar\omega = E_g - \Delta$ حيث Δ كمية صغيرة من رتبة ميلي إلكترون فولت.

2) ومع انخفاض طاقة الفوتونات دون طاقة الفجوة ($\hbar\omega < E_g$)، يبدأ الامتصاص بالازدياد مرة أخرى ولكن ببطء. وسبب هذه الزيادة هو امتصاص النواقل الحرة (الإلكترونات داخل شريط التوصيل، والثقوب داخل شريط التكافؤ) حيث تنتقل الإلكترونات أو الثقوب من الحالة التي تشغلها إلى حالة أخرى فارغة ضمن نفس الشريط (intraband absorption). وتستمر هذه العملية ضمن منطقة الأشعة تحت الحمراء والميكروية. ويعتمد مقدار هذا الامتصاص على كثافة النواقل الحرة في المادة. وهذا المقدار كبير جدًا في الفلزات بحيث يؤدي إلى إخفاء بعض الملامح في طيف الامتصاص، ولكنه متوسط القيمة في أشباه الموصلات $\left(\alpha \approx 10^1 \to 10^2 cm^{-1}\right)$.

3) ثم نشاهد في المنطقة التي تتراوح فيها طاقة الفوتونات ما بين (0.02 – 0.05 eV) امتصاصًا أعظم (قمة) للضوء تَسبب في حصوله التفاعل بين الفوتونات الساقطة والاهتزازات البلورية (الفونونات). ويكون هذا الامتصاص بارزًا في البلورات الأيونية أو الأيونية جزئيًا. وقد تصل قيمة معامل الامتصاص هذا إلى حوالي $10^5 cm^{-1}$ في البلورات الأيونية، كما يكون معامل الانعكاس كبيرًا في هذه المنطقة.

4) ويظهر في الشكل (7.12) أنواع أخرى من عمليات الامتصاص عند الطاقات المنخفضة ($\hbar\omega \sim 10^{-2} - 10^{-3} eV$)، ومنها امتصاص الشوائب للأشعة الميكروية (microwaves) وسوف نفصل هذا النوع عند دراسة فيزياء المواد شبه الموصلة. كما نشاهد امتصاصًا ناتجًا عن إثارة الاهتزازات الاسبينية (magnons) والتي سنعالجها عند دراسة الخواص المغناطيسية. أما امتصاص الرنين السيكوتروني فيحصل عند نهاية الطيف (عندما $\hbar\omega \approx 10^{-3} eV$).

مسائل

1– باستخدام المعادلة (7.22) والمعادلة (7.5b) أثبت أن معامل الانكسار $n=1-\frac{Ne^2}{2m\epsilon_0\,\omega^2}$ أو $n=1-\frac{A}{\omega^2}$ حيث A مقدار ثابت. ومن ذلك جد السرعة الطورية υ_p للأمواج عالية التردد (مثل أشعة أكس)، وجد السرعة الجماعية $\upsilon_g=\frac{d\omega}{dk}$ وأثبت أن حاصل ضربهما $\upsilon_p\upsilon_g\approx c^2$ إذا أبقينا الحدود من الرتبة $\frac{A}{\omega^2}$.

2– إذا علمت أن معامل العزل الساكن $\in(0)$ لبلورة كلوريد الصوديوم NaCl يساوي 5.90، وأن التردد الطبيعي ω_t لأيونات هذه البلورة هو $\omega_t\approx3.5\times10^{13}\,\sec^{-1}$، فجد مدى تردد الأمواج الكهرومغناطيسية التي تنعكس انعكاسًا كبيرًا عن سطح هذه البلورة.

3– أثبت العلاقة (7.52)؛ ثم جد معامل امتصاص المادة إذا كان معامل الانعكاس R = 0.80 للأمواج المغناطيسية ذات التردد $\omega\approx2\times10^{14}\,\sec^{-1}$.

الفصل الثامن
الخواص المغناطيسية

الفصل الثامن
الخواص المغناطيسية

تحتل الظواهر المغناطيسية مكانًا بارزًا في فيزياء الأجسام الصلبة، وذلك لأن الخواص المغناطيسية التي نشاهدها في أنواع مختلفة من المواد تشكل مجالاً واسعًا لإجراء تجارب متنوعة، وساحة واسعة للتحليل النظري لهذه الخواص. إضافة إلى ذلك فإن هناك أهمية كبرى فنية وتجارية لكثير من التطبيقات العملية للخواص المغناطيسية.

وعندما توضع المادة بأشكالها المختلفة (سواء كانت ذرات حرة، أو أيونات أو جزيئات أو مادة صلبة) تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي فإنها تكتسب عزمًا مغناطيسيًا (Magnetic dipole moment) ينشأ عنه خواص مغناطيسية تختلف باختلاف نوع المادة. وهناك مواد تمتلك عزمًا مغناطيسيًا ذاتيًا حتى في حالة عدم وجود مجال خارجي. ويعرف مقدار التمغنط (M) لعيّنة من مادة ما بأنه **يساوي كثافة العزوم المغناطيسية (m) لوحدة الحجوم**، أي $M = m \cdot \frac{N}{V}$ حيث m هي العزم المغناطيسي لذرة واحدة أو أيون واحد أو جزيء واحد، $\frac{N}{V}$ عددها في وحدة الحجوم (cm^{-3} أو m^{-3}).

8–1 القابلية المغناطيسية (*Susceptibility*)

ترتبط شدة المجال المغناطيسي، H، مع المجال التأثيري (Magnetic induction) المحيط بالعينة، B، بالعلاقة

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad \text{.................... (8.1)} \qquad \text{(في الفراغ)}$$

حيث μ_0 هي النفاذية للفراغ (permeability) وهي تساوي:

$$\mu_o = 4\pi \times 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$$

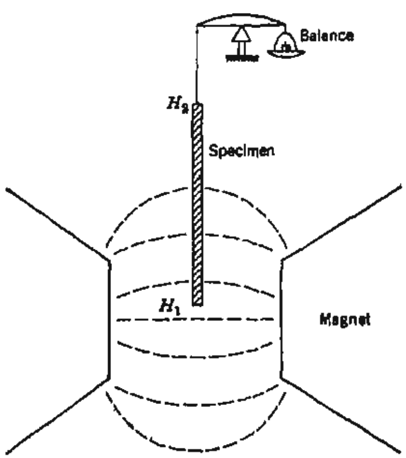
أما للعيّنة التي اكتسبت التمغنط M فإن العلاقة تصبح

$$\vec{B} = \mu_o\left(\vec{H} + \vec{M}\right) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.2)$$

وتُعرّف القابلية المغناطيسية (ورمزها χ) بأنها النسبة بين مقدار التمغنط M والمجال المغناطيسي الخارجي H، أي أن:

$$\chi = \frac{M}{H} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.3)$$

وفي معظم الحالات فإن العلاقة بين M, H هي علاقة خطية أي أن χ ثابت لا تعتمد على المجال المغناطيسي. ومن الطرق المستخدمة في قياس M أو χ طريقة قياس القوة المؤثرة على عيّنة صغيرة من المادة وضعت تحت تأثير مجال مغناطيسي ثابت، أو مجال متغير بانتظام ويشكل بطيء فوق حجم العينة (أي $\frac{\partial H}{\partial z} \neq 0$)، ويبين الشكل (8.1) رسمًا توضيحيًا لإجراء التجربة حيث تقاس قوة الجذب للعينة في الاتجاه z.



شكل (8.1): طريقة (غوي) لقياس القابلية المغناطيسية.

وحيث أن قوة الجذب على العينة تساوي

$$F = -\frac{\partial E_m}{\partial z} \qquad E_m \text{ (طاقة التمغنط) } \ldots\ldots\ldots\ldots (8.4)$$

وأن:

$$E_m = \int \vec{H} \cdot d\vec{M}\, dV$$
$$= \frac{1}{2} \chi H^2 V$$

فإن قوة الشد على العينة (وتقاس بالميزان) تصبح

$$\left.\begin{aligned} F &= \frac{1}{2} \chi A \int \frac{d}{dz}\left(H^2\right) \mathrm{d}z \\ &= \frac{1}{2} \chi A \left(H_1^2 - H_2^2\right) \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots (8.5)$$

والمقدار A هو مساحة المقطع للأنبوب الاسطواني الذي يحتوي العينة، ومن قياس القوة، ومعرفة H_1 يمكن حساب الكمية χ (القابلية المغناطيسية لوحدة الحجوم).

ذكرنا بأن شدة التمغنط M تساوي مجموع العزوم المغناطيسية للذرات أو الأيونات الموجودة في وحدة الحجوم. وينشأ العزم المغناطيسي للذرة الواحدة أو الأيون أو الجزيء عن حركة الإلكترونات في مداراتها. فالإلكترون في مداره هو تيار كهربائي (عدد الدورات في الثانية) i = e ، والعزم المغناطيسي لهذا التيار الإلكتروني يساوي $\mu_l = i\left(A\right)$ حيث A مساحة المسار الدائري للإلكترون. ويكون العزم المغناطيسي للذرة أو الأيون أو الجزيء مساويًا لمجموع العزوم المغناطيسية للإلكترونات داخل الذرة أو الأيون أو الجزيء. وبذلك نرى بأن الخواص المغناطيسية مرتبطة بالتيارات الأولية الناتجة عن حركة الشحنات الكهربائية داخل المادة.

أما وحدة العزم المغناطيسي فهي تساوي (Am^2) وعليه فإن وحدة شدة التمغنط M تساوي ($\frac{A}{m}$) حيث أنها تساوي مجموع العزوم في وحدة الحجوم وهي نفس وحدة المجال المغناطيسي، H، مما يبين لنا بأن χ ليس لها وحدات.

أما ما يسمى بالقابلية الكتلية (mass suscept.)، فيمكن الحصول عليها من χ لوحدة الحجوم بأن نقسم على كثافة المادة ρ، أي:

$$\chi_{mass} = \frac{\chi}{\rho} \quad \text{..................} \quad (8.6)$$

ويمكن تصنيف المواد مغناطيسيًا حسب قيمة χ :

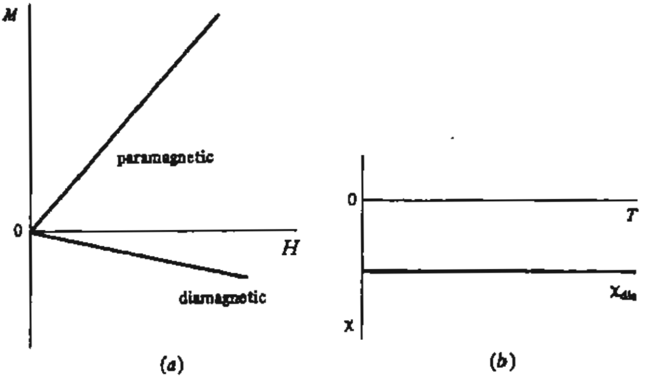
أ- مواد ديامغناطيسية (Diamagnetic) وهي المواد التي تكون قيمة χ لها سالبة ($\chi 0 <$) ويعني ذلك بأن اتجاه التمغنط M الناتج بالتأثير يكون معاكسًا لاتجاه المجال الخارجي.

ب- مواد بارامغناطيسية (Paramagnetic) وهي المواد التي تكون قيمة χ لها موجبة ($\chi 0 >$) وعليه فإن M تكون في نفس اتجاه H.

وبشكل عام فإن χ للنوعين لا تعتمد على المجال المغناطيسي؛ كما أنها لا تعتمد على درجة الحرارة T للمواد الديامغناطيسية، بينما تعتمد χ_{para} للمواد البارامغناطيسية على درجة الحرارة. ومن خلال الحقائق التجريبية المعروفة أيضًا أن

$$\left|\chi_{para}\right| >> \chi_{dia} \quad \text{..................} \quad (8.7)$$

ويوضح الشكل (8.2) هذه الخصائص:



شكل (8.2): لا تعتمد القابلية المغناطيسية للمواد البارامغناطيسية والمواد الدايامغناطيسية على شدة المجال، وهي للمواد الديامغناطيسية لا تعتمد على درجة الحرارة أيضًا

ج- وهنـاك بعض المـواد الـتي تتحـول مـن الحالـة البارامغناطيسية إلى حالـة جديـدة تـسمى الفرومغنـاطيـسية (ferromagnetic) ابتـداء مـن درجـة حـرارة معينـة ومـا دونها، وتسمى هذه الدرجة بالدرجة الحرجة ويرمز لها بالرمز T_c، أي أن التحـول يحصل عندما $T \leq T_c$. وفي هذه الحالة فإن χ تكون موجبة وتعتمد على المجـال المغناطيسي (ليست ثابتة)، أي:

$$M = \chi(H)H$$

حيث $\chi(H) > 0$ وكبيرة $\chi(H) >> 1$.

ولهذه المواد الفرومغناطيسية لا تكون العلاقة بين M, H أحادية القيمـة (أي يمكن أن تأخذ M أكثر من قيمة واحدة عند قيمة واحدة للمجال H)، ويكون لهذه العلاقة شكل على هيئة مسار مقفل يسمى (Hysteresis loop).

8–2 حساب القابلية المغناطيسية χ باستخدام ميكانيكا الكم

إن المعالجة الكلاسيكية البحتة لنظام ديناميكي (مجموعة من الجسيمات التي ليس لها زخم اسبيني (spinless)) تعطي النتيجة بأن $\chi = 0$. وسبب ذلك أن الدالة الجامعة (Z_{class}) لهذا النظام لا تتأثر بوجود المجال المغناطيسي. ولذا فإن المعالجة الكمية تصبح ضرورية منذ البداية.

ونبدأ بالهاملتونيون لنظام مؤلف من عدد كبير من الذرات أو الجزيئات التي تشتمل على عدد كبير من الإلكترونات:

$$H_{\circ} = \sum_{i} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i} V\left(r_i\right) \text{ .... } (8.7)$$

ومع وجود مجال مغناطيسي منتظم (H) مشتق من الجهد المتجه $\vec{A}\left(r\right)$:

$$A\left(r\right) = \frac{1}{2}\vec{H} \times \vec{r}$$

حيث أن:

$$\nabla \times \vec{A} = \vec{H}$$

وكذلك فإن:

$$\nabla \cdot A = 0$$

(وبذلك فإن $\vec{A} \cdot \vec{p} = \vec{p} \cdot A$) ومع وجود هذا المجال فإنه يجب إجراء تعديلين على الهاملتونيون:

- يعوض عن زخم الإلكترون p_i بالزخم الأعم $\vec{p}_i \rightarrow \vec{p}_i + \frac{e}{c}\vec{A}$.
- يضاف إلى الهاملتونيون طاقة التفاعل بين المجال المغناطيسي H والزخم الاسبيني (s_i) للإلكترون

$$\Delta E = -\mu \cdot H$$
$$= 2\mu_B s_i \cdot H$$

حيث $\mu_B = \dfrac{e\hbar}{2mc}$ وتسمى الماغنتون (Bohr magneton) وهي الوحدة الكمية (quantum) لطاقة التمغنط. ومقدارها يساوي

$$\mu_B = 5.79\times10^{-5}\frac{eV}{T} \quad (T - Tesla)$$
$$= 9.27\times10^{-24}\frac{Joule}{Tesla}$$

$$1Tesla = 1\frac{Vs}{m^2}$$

ومع إجراء هذين التعديلين يصبح الهاملتونيون (8.7) كما يلي:

$$H = \sum_i \frac{1}{2m}\left(p_i + \frac{e}{c}A\right)^2 + \sum_i V\left(r_i\right) + 2\mu_B \vec{H}.\sum_i s_i$$

ولو عرفنا الزخم الاسبيني الكلي S، والزخم الدوراني الكلي $\vec{L}$ على النحو

$$\left.\begin{aligned} \vec{S} &= \sum s_i \\ L &= \frac{1}{\hbar}\sum r_i \times p_i \end{aligned}\right\} \text{.....................} \ (8.8)$$

فإن الهاملتونيون للنظام المؤلف من عدد كبير من الإلكترونات يصبح

$$H = H_\circ + \mu_B \vec{H}\cdot\left(\vec{L} + 2\vec{S}\right) + \frac{e^2}{8mc^2}\sum_i \left(H \times r_i\right)^2 \text{.....................} \ (8.9)$$

وإذا كان المجال المغناطيسي في الاتجاه z فإن الهاملتونيون يصبح على النحو التالي:

$$H = H_\circ + \mu_B \vec{H}\cdot\left(L_z + 2S_z\right) + \frac{e^2H^2}{8mc^2}\sum_i \left(x_i^2 + y_i^2\right) \text{.....................} \ (8.10)$$

ويمثل الحد الثاني في هذا الهاملتونيون طاقة العزم المغناطيسي $\mu = -\mu_B \left(L_z + 2S_z\right)$ عند تفاعله مع المجال H، وهو العزم الناتج عن الزخم الاسبيني والزخم الدوراني للإلكترونات.

أما الحد الأخير فهو يتناسب مع مربع المجال المغناطيسي، وهو الحد الذي يتسبب في حصول الظاهرة الديامغناطيسية في المواد.

وكلا الحدين أصغر كثيرًا من قيمة الهاملتونيون $H_\circ$ للذرة، ولو كانت شدة المجال المغناطيسي تساوي $1\ \text{Tesla}\ (10^4\ \text{gauss})$ فإن قيمة الحد الثاني تساوي تقريبًا $10^{-4}\,eV$، بينما تكون قيمة الحد الأخير $10^{-10}\,eV$ وهما أقل كثيرًا من طاقة $H_\circ$ التي تساوي بضعة (eV).

(لاحظ أن في الحد الأخير $\left(x_i^2 + y_i^2\right) = \frac{2}{3} r_i^2$ وذلك لأن التماثل الكروي للشحنات داخل الذرة يعني أن ($\frac{1}{3} < r_i^2 > = < x_i^2 > = < y_i^2 > = < z_i^2 >$).

ولما كان الحدان الثاني والأخير أصغر كثيرًا من $H_\circ$، فإننا نستطيع معالجتهما وحساب الطاقة المغناطيسية لكل منهما باستخدام نظرية الزعزعة (Perturbation). وحسب نتائج نظرية الزعزعة فإن التغير في الطاقة للمستوى الذري "n" يساوي

$$\left.\begin{aligned}\Delta E_n &= \mu_B H \left\langle n \middle| L_z + 2S_z \middle| n \right\rangle \\ &\quad + \sum_{n' \neq n} \frac{\left|\mu_B H \left\langle n \middle| L_z + 2S_z \middle| n' \right\rangle\right|^2}{E_n - E_{n'}} \\ &\quad + \frac{e^2 H^2}{12mc^2} \left\langle n \middle| \sum r_i^2 \middle| n \right\rangle\end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.11)$$

حيث تم حساب التغير ΔE_n من الرتبة الأولى (الحد الأول) والرتبة الثانية (الحد الثاني) للمؤثر $(L_z + 2S_z)$، ومن الرتبة الأولى للمؤثر $<r_i^2>$ (الحد الثالث).

، وهذه هي العلاقة الأساسية التي تستخدم في حساب القابلية المغناطيسية χ لجميع المواد.

وقبل تطبيق هذه العلاقة على بعض الحالات علينا أن نلاحظ بأن الحد الأول هو الحد الأكبر والمسيطر (ما لم يكن يساوي صفرًا)، وذلك لأن:

$$\mu_B H(L_z + 2S_z) \approx \mu_B H = \frac{e\hbar}{mc} H \approx \hbar\omega_c \approx 10^{-4} eV$$

وذلك لأن المؤثر هو من رتبة الواحد $(L_z + 2S_z) \approx 1$. أما تقدير قيمة الحد الأخير فهو:

$$\frac{e^2H^2}{12mc^2} < r_i^2 > \approx \frac{e^2H^2}{12mc^2}(a_\circ^2) \approx \left(\frac{eH}{mc}\right)^2 ma_\circ^2$$

حيث $a_\circ$ هو نصف قطر بور للذرة (أي أن r_i هو رتبة الانفستروم)، وبالتالي فإن هذا الحد الأخير يساوي تقريباً.

$$\left(\frac{eH}{mc}\right)^2 ma_\circ \frac{\hbar^2}{me^2} \approx \frac{\hbar\omega_c . \hbar\omega_c}{e^2 / a_\circ}$$

ولما كان المقدار $\frac{e^2}{a_\circ} \approx 27eV$ فإن الحد الأخير أقل من الحد الأول بنسبة $\frac{\hbar\omega_c}{27} \approx 10^{-5}$، وبذلك نرى أن الحد الأخير أصغر كثيرًا من الحد الأول. كما أن الحد الثاني أيضًا هو أقل من الحد الأول بنسبة $10^{-5} - 10^{-4}$

إن العلاقة (8.11) تعطينا الطاقة المغناطيسية ΔE_n التي اكتسبتها الذرة عندما توضع في مجال مغناطيسي. ونبين الآن كيف نحصل على χ من هذه الطاقة.

لقد عرفنا χ بأنها النسبة $\frac{M}{H}$ (معادلة 8.3)، والتعريف الأعم هو أن

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad \text{.................... (8.12)}$$

وفي المعالجة الكمية، فإننا نعرف مقدار التمغنط لنظام متجانس حجمه V موضوع في مجال مغناطيسي H وعلى درجة حرارة منخفضة ($T \approx 0$) كما يلي

$$M\left(T=0,H\right) = -\frac{1}{V}\frac{\partial E_{\circ}\left(H\right)}{\partial H} \quad \text{.................... (8.13a)}$$

حيث $E_{\circ}$ هي الطاقة الدنيا للنظام مع وجود المجال المغناطيسي. وبناء على ذلك فإن القابلية المغناطيسية عند درجات الحرارة المنخفضة تساوي

$$\chi\left(T=0,H\right) = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 E_{\circ}}{\partial H^2} \quad \text{.................... (8.13b)}$$

وفي معظم الحالات تعتمد $E_{\circ}\left(H\right)$ على مربع المجال المغناطيسي، وعند ذلك فإن χ تكون ثابتة ولا تعتمد على المجال H.

وإذا كانت درجة الحرارة T لا تساوي صفرًا، فإن مستويات الطاقة الأخرى غير المستوى الأرضي تكون مشغولة أيضًا، ويجب أن ناخذ متوسط $M\left(T,H\right)$ فوق جميع المستويات، أي:

$$\left.\begin{aligned} M\left(T,H\right) &= -\frac{1}{V}\frac{\sum \frac{\partial E_n}{\partial H} e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}} \\ &= -\frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial H} \end{aligned}\right\} \quad \text{.................... (8.14)}$$

حيث F هي الطاقة الحرة للنظام وهي مرتبطة بالدالة الجامعة Z كما يلي:

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \sum e^{-E_n/k_B T}$$

ومن العلاقة (8.14) نجد أن القابلية المغناطيسية عند درجة حرارة T تساوي

$$\chi = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \quad \text{.................... (8.14b)}$$

وفي الحالة الخاصة التي تكون فيها T = 0 فإنا نحصل على (8.13b).

8–3 حساب χ لنظام مستوياته الذرية مقفلة (*Closed–shell System*)

عندما تكون المادة الصلبة مؤلفة من ذرات أو أيونات جميع المستويات الذرية فيها مملوءة بالإلكترونات، فإن الحالة الدنيا لها $\psi_\circ$ (grd state) لا تمتلك زخمًا دورانيًا أو اسبينيًا، أي

$$L\psi_\circ = 0 \qquad S\psi_\circ = 0$$

وعليه فإن الحد الأخير فقط في المعادلة (8.11) هو الذي يساهم في تحديد قيمة χ ، وحيث أن $<r^2>$ $\Delta E_\circ = \frac{e^2 H^2}{12mc^2}$ فإن القابلية المغناطيسية تساوي

$$\chi = -\frac{N}{V}\frac{e^2}{6mc^2}\sum <r_i^2> \quad \text{.................... (8.15)}$$

ويعرف $<r^2>$ بأنه يساوي:

$$<r^2> = \frac{1}{Z_i}\sum \langle 0|r_i^2|0\rangle$$

حيث Z_i هو العدد الكلي للإلكترونات في الذرة أو الأيون. أي أن

$$\chi = -\frac{N}{V} Z_i \frac{e^2}{6mc^2} <r^2>$$

ولو أردنا قيمة χ للمول الواحد فإننا نضرب هذه النتيجة بالحجم الذي يُشغله المول الواحد، أي نضرب بالمقدار $\frac{N_A}{N/V}$ حيث N_A هو عدد افوجادرو. أي أن

$$\chi_{mol} = -N_A Z_i \frac{e^2}{6mc^2} <r^2>$$
$$= -N_A Z_i \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \cdot \frac{a_\circ^3}{6} < \frac{r^2}{a_\circ^2} >$$

حيث $a_\circ = \frac{\hbar^2}{me^2}$ هو نصف قطر بور للذرة.

وبالتعويض:

$$N_A = 0.6\times 10^{24}$$

$$a_\circ = 0.53\times 10^{-8}\ cm$$

$$\frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$$

فإننا نجد بأن

$$\chi_{mol} = -0.79 Z_i \times 10^{-6}\left(\frac{r}{a_\circ}\right)^2 \text{ .... } (8.16)$$

وعلى اعتبار أن $\left(\frac{r}{a_\circ}\right)$ من رتبة الواحد فإن χ_{mol} هي من رتبة 10^{-5}. وهذه القابلية سالبة، أي أن التمغنط يتجه في اتجاه معاكس للمجال H. وتكون هذه المواد هي مواد ديامغناطيسية. ونثبت هنا قيم χ_{mol} لبعض المواد ذات المستويات المقفلة مثل الغازات النبيلة، وأيونات بعض الهالوجينات:

	χ_m		χ_m		χ_m
He	-1.9×10^{-6}	Li^+	-0.7×10^{-6}	ˉF	-9.4×10^{-6}
Ne	7.2–	Na^+	6.1–	ˉCl	24.2–
Ar	19.4–	K^+	14.6–	–Br	34.5–
Kr	28–	Cs^+	35.1–		

والظاهرة الديامغناطيسية موجودة في جميع المواد عندما تخضع لتأثير مجال مغناطيسي خارجي. ولكنها تظهر بوضوح في المواد الديامغناطيسية التي لا تمتلك ذراتها أي عزم مغناطيسي مع غياب المجال H. وفي المواد الأخرى التي لها عزم مغناطيسي ذاتي تطغى الظاهرة البارامغناطيسية (وهي موجبة وأكبر قيمة) على الظاهرة الديامغناطيسية الضعيفة.

8–4 العزوم المغناطيسية للذرات أو الأيونات ذوات المستويات المملوءة جزئيًا

تنشأ العزوم المغناطيسية في الذرات عندما يكون أحد مستوياتها مملوءًا بالإلكترونات بشكل جزئي. أما المستويات المملوءة تمامًا أو الفارغة فهي لا تساهم في تكوين العزم المغناطيسي.

وتوصف المستويات الذرية بالعدد الكمي l الذي يمثل الزخم الدوراني. ولكل من قيم l تأخذ المركبة l_z عددًا من القيم يساوي (2l + 1):

$$l = 0 \qquad l_z = 0$$

$$l = 1 \qquad l_z = 1, 0, -1$$

$$l = 2 \qquad l_z = 2, 1, 0, -1, -2$$

ولكل حالة من حالات l_z يوجد حالتان للزخم الاسبيني (↑↓)، وعليه فإن عدد الإلكترونات في المستوى l يساوي $2(2l + 1)$. ويرمز لكل مستوى من مستويات الذرة برمز خاص حسب قيمة l:

L =	0	1	2	3	
الرمز =	s	p	d	f	

وفي المعالجة الكلية لجميع الإلكترونات في الذرة فإن مجموع l_i يساوي L ومجموع s_i يساوي S. ويستخدم الترميز التالي حسب قيمة L.

L =	0	1	2	3	4
الرمز =	S	P	D	F	G

لوصف حالة الذرة عند استقرارها في المستوى الذري الأدنى (الأرضي).

وإذا كان عدد الإلكترونات في المستوى المملوء جزئيًا يساوي n فإن $n < 2(2l + 1)$. ولو لم يكن هناك تفاعل ما بين الإلكترونات لكان المستوى الأرضي متشعبًا بدرجة كبيرة لأن هناك عدد كبير من الطرق لتوزيع إلكترونات عددها n على حالات عددها $2(2l + 1)$. ولكن التفاعل الكولمي (e – e) والتفاعل بين الزخمين الاسبيني والدوراني للإلكترونات يؤدي إلى رفع هذا التشعب (جزئيًا).

ولو أدخلنا التفاعل الاسبيني – الدوراني في الهاملتونيون للنظام فإن حالة الذرة يمكن وصفها من خلال المؤثر J الذي يمثل الزخم الكلي للإلكترون.

$$\bar{J} = \bar{L} + \bar{S}$$

$$J_z = L_z + S_z$$

ويرمز للحالات الناتجة عن استخدام هذا المؤثر بأن نضع قيمة المقدار $(2S + 1)$ للرمز الذري أعلاه على طرفه الأيسر العلوي، وقيمة المؤثر J على طرفه الأيمن السفلي، وعلى سبيل المثال فإن المستوى D يصبح: ${}^{(2S+1)}D_J$.

وتحت تأثير مجال مغناطيسي ضعيف نسبيًا فإن المستوى J ينفصل إلى عدة مستويات عددها $(2J + 1)$، وتكون الدالة الموجية التي تصف الحالة على النحو $|J, J_z\rangle$. وتشكل هذه الحالات الدوال الموجية الصحيحة (eigenstates) للمؤثرين J^2, J_z. وضمن هذا الفضاء فإن القيمة المتوسطة لأي مؤثر تتناسب مع القيمة المتوسطة للمؤثر J نفسه، أي:

$$\langle J, J_z | \vec{L} + 2\vec{S} | J, J_z \rangle = g \ \langle J, J_z | \vec{J} | J, J_z \rangle \text{ .... } (8.17)$$

حيث يسمى الثابت g بمعامل لاندي (Lande factor)، وهو يساوي

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \text{ .... } (8.18)$$

(ويفضل هنا الرجوع إلى أحد المراجع في ميكانيكا الكم).

وبناء على ذلك فإن العزم المغناطيسي للذرة أو الأيون مرتبط بالزخم الزاوي الكلي J، أي أن:

$$\vec{\mu} = g \mu_B \vec{J} \text{ .... } (8.19)$$

حيث $\vec{\mu}$ العزم الكلي للذرة، μ_B هي وحدة المغناتون

أي أن القيمة المطلقة للعزم μ تساوي:

$$\mu^2 = g^2 \mu_B^2 \vec{J} \cdot \vec{J}$$
$$\mu^2 = g^2 \mu_B^2 J(J+1)$$

وقبل أن نبدأ بمعالجة الظاهرة البارامغناطيسية للذرات التي تمتلك عزمًا مغناطيسيًا $\vec{\mu}$ لابد أن نوضح كيف نحدد قيمة μ وذلك بإيجاد قيمة كل من L, S للإلكترونات الموجودة في مستوى مملوء جزئيًا. ويتم ذلك باستخدام ثلاث قواعد تسمى قواعد (هوند) Hund's rules وهي مبنيه على أن الذرة موجودة في الحالة الأرضية (الأدنى طاقة):

1) القاعدة الأولى: تصطف الإلكترونات في الحالات المتوفرة في المستوى بحيث تكون S أعظم ما يمكن. ويحصل ذلك عندما تكون الزخوم الاسبينية متوازية إذ تميل إلى التباعد عن بعضها مما يخفض طاقة التنافر بينها.

2) القاعدة الثانية: مع مراعاة القاعدة الأولى، تتحد قيم الزخم الدوراني بحيث تكون قيمة L أعظم ما يمكن. وذلك لأن الدالة الموجية تنتشر أكثر في الفضاء لقيم L الكبيرة مما يقلل من التفاعل الكولمي بين الإلكترونات.

3) يتحد المتجهان $\vec{L},\vec{S}$ بشكل متضاد بحيث يكون $J = L - S$ عندما يكون المستوى مملوءاً إلى أقل من نصفه. أما إذا كان المستوى مملوءاً أكثر من نصفه، فإن $\vec{L},\vec{S}$ يتحدان بشكل متعاون بحيث يكون $J = L + S$.

ولتوضيح هذه القواعد نأخذ المثالين Fe^{+2} ، Cr^{+3} .

- المثال الأول (Fe^{+2}): وفي هذا الأيون يوجد ستة إلكترونات في المستوى 3d، أي أن هيئة التوزيع $3d^6$ ، بينما يتسع المستوى 3d لعشرة إلكترونات، فهو إذن مملوء جزئيًا. ويشمل المستوى d على خمس حالات كل منها تستوعب أثنين من الإلكترونات كما يلي:

l_z	+2	+1	0	1−	2−
	↑↓	↑	↑	↑	↑

وحسب قواعد هوند فإن خمسة من الإلكترونات تصطف متوازية ($s = \frac{1}{2}$) داخل الحالات الخمس المتوفرة، ويكون الإلكترون السادس في وضع معاكس ($s = -\frac{1}{2}$) وبذلك فإن أعظم قيمة للمتجه S هي $S = 5\times\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 2$. كذلك فإن الإلكترون السادس يجب أن يسكن في الحالة التي لها أعظم قيمة للمؤثر l_z أي أن $L = \sum l_i = 2$.

وبما أن المستوى 3d مملوء إلى أكثر من نصفه، فإن $J = L + S = 4$ أي أن رمز الحالة الأرضية لهذا الأيون هو $^5D_4$.

- المثال الثاني (Cr^{+3}): وفي هذا الأيون يوجد ثلاثة إلكترونات في المستوى 3d، أي أن هيئة التوزيع $3d^3$. وعليه فإن الإلكترونات الثلاثة تصطف متوازية ($s = \frac{1}{2}$) داخل الحالات الأعلى قيمة للمتجه l_z كما يلي:

l_z	+2	+1	0	1−	2−
	↑	↑	↑		

وبذلك فإن $S = \frac{3}{2}$ كما أن $L = 3$ وبما أن المستوى 3d مملوء إلى أقل من نصفه فإن $J = L - S = \frac{3}{2}$ ويكون رمز الحالة الأرضية لهذا الأيون هو $^4F_{3/2}$.

ويمثل الجدول المرفق الحالات الأرضية لأيونات الفلزات الانتقالية (transition metals) وللفلزات الأرضية النادرة (rare earths).

(الأيون)	المستوى	الحالة الأرضية
Ti^{+3}	$3d^1$	$^2D_{3/2}$
V^{+2} , Cr^{+3}	$3d^3$	$^4F_{3/2}$
Mn^{+2} , Fe^{+3}	$3d^5$	$^6S_{5/2}$
Ni^{+2}	$3d^8$	$^3F_4$
Ce^{+3}	$4f^1$	$^2F_{5/2}$
Nd^{+3}	$4f^3$	$^4I_{9/2}$
Sm^{+3}	$4f^5$	$^6H_{5/2}$
Gd^{+3}	$4f^7$	$^8S_{7/2}$
Dy^{+3}	$4f^9$	$^6H_{15/2}$
Er^{+3}	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$

8–5 حساب χ للمواد البارامغناطيسية (*Paramagnetism*)

وهـي المواد الـتي تمتلك ذراتهـا عزومًـا مغناطيـسية ذاتيـة لأن المـستوى الـذري الأخير مملوء جزئيًا بالإلكترونات. وهذه العزوم متباعدة ومستقلة عن بعضها البعض ولا تفاعل بينها. ويسمى هذا النظام المؤلف من العزوم المستقلة في كثير من الحالات بـ "الغاز المغناطيسي المثالي".

وفي حالـة غيـاب المجـال المغناطيـسي الخـارجي H، فـإن محـصلة هـذه العـزوم تساوي صفرًا ولا يظهر أي أثر مغناطيسي للمادة. وعند وجود المادة تحت تـأثير المجـال المغناطيسي H فإن هذه العزوم تتفاعل مع المجال الذي يحاول أن يُوجِّهها في اتجاهه، وينشأ عن ذلك محصلة موجبة في اتجاه المجال ويتولد التمغنط M داخل المادة وباتجاه المجال الخارجي.

لقـد أوضـحنا بـأن العـزم المغناطيـسي للـذرة أو الأيـون يـساوي $\vec{\mu} = g\,\mu_B \vec{J}$، ويتفاعل هذا العزم مع المجال ليعطي طاقة مغناطيسية:

$$E_m = -\vec{\mu}\cdot\vec{H} = -g\,\mu_B \vec{J}\cdot\vec{H} \quad \text{.................. (8.20)}$$

وتمثـل هـذه الطاقـة الحـد الأول في المعادلـة (8.11) وهـو الحـد الأهـم والأكـبر قيمة من الحدين الآخرين.

وبنـاء علـى ذلـك فـإن المـستوى الأرضـي للـذرة ينفـصل إلى مـستويات زيمـان (Zeeman sublevels) وعـددها (2J + 1) ويفـصلها عـن بعضها الـبعض مقـدار مـن الطاقـة يـساوي $g\,\mu_B H$. وذلـك لأن J_z تأخـذ القـيم $m_J = J, J-1, \ldots 0 \ldots, -J$

وتتوزع العزوم المغناطيسية توزيعًا إحصائيًا على هذه المستويات حسب العلاقة:

$$e^{-\frac{m_J g \mu_B H}{k_B T}}$$

وتكون الدالة الجامعة Z للذرة الواحدة:

$$Z = \sum_{m_J=-J}^{J} e^{-\frac{m_J g \mu_B H}{k_B T}} \quad \text{.................. (8.21)}$$

ولو رمزنا بالرمز x للمقدار $x = \frac{g\mu_B H}{k_B T}$ فإن:

$$Z = \sum_{m_J=-J}^{+J} e^{-m_J x}$$

ولنأخذ أولاً الحالة التي يكون فيها $J = \frac{1}{2}$ ، وفي هذه الحالة فإن:

$$Z = e^{Jx} + e^{-Jx} \qquad J = \frac{1}{2}$$

ومن Z نحصل على الطاقة الحرة F ومنها نجد العزم المغناطيسي μ_z

$$\mu_z = -\frac{\partial F}{\partial H} = k_B T \frac{\partial}{\partial H} \ln Z = \frac{e^{Jx} - e^{-Jx}}{e^{Jx} + e^{-Jx}} \cdot g\mu_B J$$

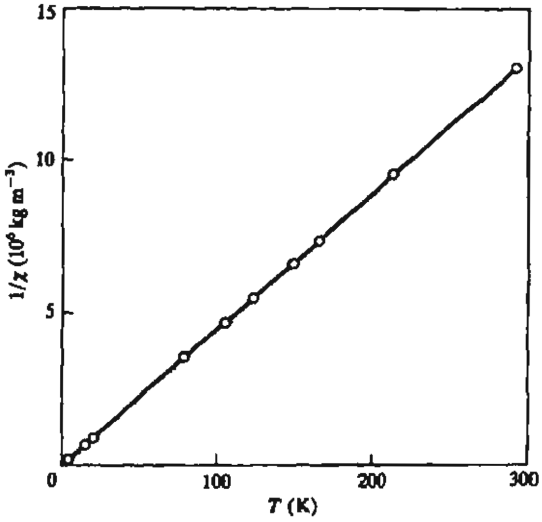
$$\mu_z = g\mu_B J \tanh Jx \quad \text{.................. (8.22)}$$

وتحت الظروف العادية فإن $\mu_B H << k_B T$ ، أي أن Jx << 1 ، وعليه فإن $\tanh Jx \approx Jx$. وإذا تذكرنا بأن $\mu^2 = g^2\mu_B^2 J(J+1) = \frac{3}{4} g^2 \mu_B^2$ ، ثم ضربنا المعادلة السابقة بالمقدار $\frac{N}{V}$ (عدد العزوم في وحدة الحجوم) لحصلنا على مقدار التمغنط M، ثم نجد القابلية المغناطيسية χ :

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{3k_B T} \quad \text{.................. (8.23)}$$

وتسمى هذه العلاقة بقانون كيوري (Curie Law) وهو يبين أن χ_{para} تعتمد عكسيًا على درجة الحرارة. ولو رسمنا العلاقة بين $\frac{1}{\chi}$ ودرجة الحارة T لحصلنا على

خط مستقيم، ومن ميل هذا الخط المستقيم يمكن إيجاد العزم المغناطيسي μ للأيون أو الذرة. وتؤيد جميع القياسات التجريبية هذا القانون (انظر الشكل 8.3). ويمكن تقدير قيمة χ_{para} عند الدرجات العادية ($k_BT \approx 25\times10^{-3} eV$)، وإذا أخذنا $\mu \approx \mu_B$ فإن $\chi_{para} \approx 10^{-4}$. (تذكر أن $N\Omega = V$ حيث Ω حجم الخلية الواحدة والتي تساوي $\Omega \approx 12\times10^{-30} m^3$)



شكل(8.3): تطابق قانون كيوري مع النتائج التجريبية للملح $CuSO_4.5H_2O$.

وعند درجات الحرارة المنخفضة جدًا حيث تكون $\mu_B H >> k_BT$ فإن $x >> 1$ ويكون $\tanh Jx = 1$ فنحصل على

$$M = \frac{N}{V} g \mu_B J \quad .... (8.24)$$

وهو وضع الإشباع عندما تكون جميع العزوم مصطفة في اتجاه المجال H.

وفي الحالات التي تكون قيم J فيها أكبر من $\frac{1}{2}$ فإن عدد قيم m_J يكون أكثر من قيمتين. وعندئذٍ فإن الدالة الجامعه Z تساوي:

$$Z = \sum_{m_J=-J}^{+J} e^{-\frac{m_J g \mu_B H}{k_B T}} = \sum_{-J}^{+J} e^{-m_J x}$$

وهذا المجموع هو متوالية هندسية حدها الأول e^{Jx} والنسبة بين حد ما والذي يليه e^{-x}. ويكون المجموع مساويًا:

$$Z = \frac{\sinh(2J+1)\frac{x}{2}}{\sinh\frac{x}{2}} \text{ .... } (8.25)$$

وحيث أن:

$$\mu_z = k_B T \frac{\partial}{\partial H} \ln Z$$

فإن:

$$\mu_z = g\,\mu_B J\left[\frac{2J+1}{2J}\coth\frac{(2J+1)}{2J}x - \frac{1}{2J}\coth\frac{x}{2J}\right] \text{ .... } (8.26)$$

ويسمى المقدار بين القوسين بدالة برلوان $B_J(xJ)$، ويكون مقدار التمغنط M مساويًا

$$M = \frac{N}{V} g\,\mu_B J\, B_J(xJ) \text{ .... } (8.27)$$

وعند درجات الحرارة العادية يكون $x \ll 1$ ويصبح $B_J(x) = \frac{x(J+1)}{3J}$

ونحصل على قانون كيوري:

$$\chi = \frac{N}{V}\frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} \text{ .... } (8.28)$$

كما نحصل على وضع الإشباع عندما $x >> 1$ لأن $B_J \to 1$.

وبالمقارنة مع العلاقة (8.23) فإن العلاقة (8.28) تكتب في الغالب على النحو

$$\chi = \frac{N}{V}\frac{\mu_{eff}^2}{3k_BT} \text{ .... } (8.29)$$

حيث نُعرّف:

$$\mu_{eff}^2 = g^2 J\left(J+1\right)\mu_B^2$$

ويسمى العدد:

$$p = g\left[J\left(J+1\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$

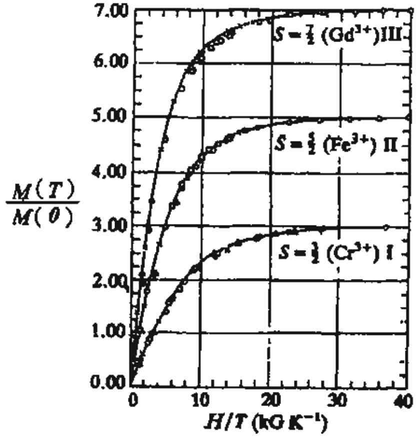
بعدد الماغناتونات لعزم الذرة. ونرى من الجدول المرفق بأن هذا العدد يتفق مع العدد المقاس تجريبيًا لكثير من أيونات الفلزات الأرضية النادرة (rare earths)، وهي الفلزات التي يكون فيها المستوى 4f مملوءًا جزئيًا بالإلكترونات:

العنصر	المستوى4f	الحالة	p(بالحساب)	p(بالتجربة)
La^{+3}	$4f^0$	$^1S_0$	0.00	diamag.
Ce^{+3}	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	2.54	2.4
Pr	$4f^2$	$^3H_4$	3.58	3.5
Nd	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	3.62	3.5
Gd	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	7.94	8.0
Tb	$4f^8$	$^7F_6$	9.72	9.5
Dy	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	10.63	10.6
Er	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	9.59	9.5
Yb^{+3}	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	4.54	4.5
Lu^{+3}	$4f^{14}$	$^1S_0$	0.00	diamag.

وبناء على ذلك فإن المعالجة السابقة التي تفترض أن العزوم المغناطيسية للأيونات مستقلة عن بعضها البعض تنطبق على البلورات العازلة للمواد الصلبة التي تحتوي على أيونات العناصر الأرضية النادرة. وتخضع هذه البلورات لقانون كيوري. وحتى تكون الأيونات مستقلة لابد أن تكون متباعدة نسبيًا حتى لا يحصل تفاعل بينها. ويتوفر هذا الشرط في كثير من الاملاح مثل $MnSO_4(NH_4)_2SO_4\ .\ 6H_2O$ لأن الأيون الوحيد في هذا الملح الذي يمتلك عزمًا مغناطيسيًا هو أيون المنغنيز Mn^{+2} وهذه الأيونات مبثوثة في خليط الملح. ويبين الشكل (8.4) كيفية اعتماد مقدار التمغنط على كل من المجال H ودرجة الحرارة T والوصول إلى وضع الإشباع عند الدرجات المنخفضة، وذلك لثلاثة أملاح تشتمل على أيونات لها عزوم مغناطيسية:

I	Cr^{+3}	Potassium Chromium Alum	أيون الكروم في ملح
II	Fe^{+3}	Iron ammonium Alum	أيون الحديد في ملح
III	Gd^{+3}	gadolinium sulfate octahydrate	أيون الجادالينوم في ملح

ومن الواضح أن الحساب النظري والنتائج التجريبية متفقان تمامًا.



شكل (8.4): تطابق دالة برلوان مع النتائج التجريبية للأملاح المذكورة.

وكما بينا في المعادلة (8.29) فإنا نستطيع أن نحسب μ_{eff} إذا قمنا بقياس χ فوق مدى من الدرجات العادية وبالتالي نجد قيمة العدد p، ثم نقارن هذه القيمة مع القيمة التي نحصل عليها باستخدام قواعد هوند. وقد أوضحت جميع التجارب بأن التوافق جيد بين القيمتين لأيونات العناصر الأرضية النادرة. ولكن التوافق لا يكون جيدًا لأيونات العناصر الانتقالية (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) إلا إذا استخدمنا قيمة S (الزخم الاسبيني) بدلاً من J لحساب العدد p. وتدل هذه النتيجة على أن أيونات هذه العناصر تسلك وكأن الزخم الدوراني لها يساوي صفرًا (L = 0)، ويقال بأن الزخم الزاوي الدوراني L لا يتفاعل مع المجال، أو أن العزوم المرتبطة بـ L قد أُطفئت (quenched). ويعزى هذا الإطفاء إلى وجود مجال كهربائي حول الأيون سببه الأيونات المجاورة ويطلق عليه أسم "المجال البلوري" Crystal field. وأثر هذا المجال كبير في الفلزات الانتقالية بحيث يطغى على قيمة التزاوج الاسبيني – الدوراني ($\vec{L}\cdot\vec{S}$ << Crystal field)، وعندئذٍ فإن حالات النظام (eigenstates) يحددها المجال البلوري، وضمن فضاء هذه الحالات يكون $\langle L_x\rangle = \langle L_y\rangle$ $= \langle L_z\rangle = 0$ وبذلك تختفي مساهمة L في العزم المغناطيسي للأيون.

ولا يحصل هذا الإطفاء للزخم L في العناصر الأرضية النادرة لأن المستوى 4f المملوء جزئيًا في هذه العناصر يقع تحت المستويين $5s^2\ 5p^6$ ويكون بذلك محميًا من التأثيرات المحيطة بالأيون. ولكن هذه الحماية غير متوفرة لأيونات العناصر الانتقالية إذ أن المستوى 3d هو أبعد مستوى عن النواة، وتكون الإلكترونات الموجودة فيه معرضة للتأثيرات المحيطة.

8–6 حساب χ للإلكترونات الحرة

لقد عالجنا حتى الآن الظواهر المغناطيسية للإلكترونات المرتبطة داخل الذرة (bound electrons) وهي الإلكترونات الموجودة في المدارات الداخلية للذرة والتي

ينشأ عن حركتها الأثر الديامغناطيسي، كما عالجنا الأثر البرامغناطيسي الذي ينشأ عن إلكترونات التكافؤ في الذرة وهي الإلكترونات الموجودة في المستوى الأخير وعددها أقل من القدرة الاستيعابية لهذا المستوى (أي أن المستوى مملوء جزئيًا).

وليس من المتوقع أن تنطبق النتائج التي حصلنا عليها على الإلكترونات الحرة غير المرتبطة مع الذرات لأن هذه الإلكترونات غير محصورة في مكان محدد، بل هي تنتشر بحرية داخل الفلز وهي جسيمات متشابهة تمامًا وتخضع لقاعدة باولي عند حلولها في الحالات الكمية الممكنة.

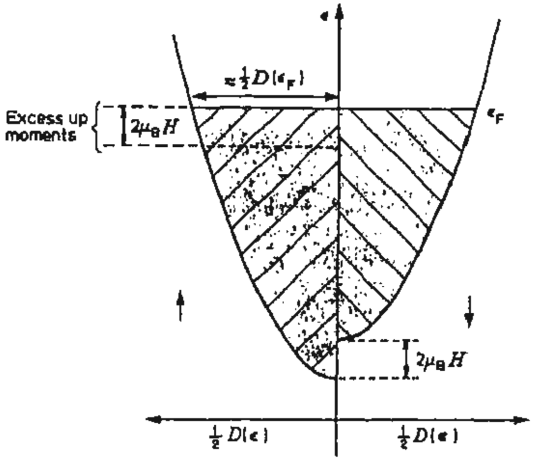
وعندما توضع هذه الجسيمات الحرة تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي فإنها تبدي كلا الأثرين: الأثر الديامغناطيسي، والأثر البارامغناطيسي. وما يشاهد تجريبيًا هو المحصلة (أي أن القابلية المغناطيسية تساوي ($\chi_{para} - \chi_{dia}$) لأن χ_{para} موجبة بينما χ_{dia} سالبة). ويسمى الأثر البارامغناطيسي "بارامغناطيسية باولي الاسبينية .Spin paramag"، أما الأثر الديامغناطيسي فيسمى "ديامغناطيسية لانداو .Landau Diamag" وسوف نحسب قيمة كل من الأثرين.

8–6–1 الأثر البارامغناطيسي

إن مركبة العزم المغناطيسي الاسبيني للإلكترون في اتجاه المجال H يمكن أن تأخذ إحدى القيمتين ($\pm\mu_B$) وذلك لأن $S_z = \pm\frac{1}{2}\hbar$ وعليه فإن طاقة الإلكترون تنخفض بمقدار $\mu_B H$ إذا كان العزم موازيًا للمجال (↑) وتزداد بنفس المقدار إذا كان العزم بعكس اتجاه المجال (↓) (تذكر أن الطاقة المغناطيسية تساوي ($-\vec{\mu}\cdot\vec{H}$) ولذا فإن

$$-\mu\cdot H = -\mu_B H \quad (\uparrow)$$
$$= +\mu_B H \quad (\downarrow)$$

وبما أن الجسيمات في حالة الاتزان توجد في أدنى طاقة ممكنة بدون مخالفة قاعدة باولي، فإن عدد الإلكترونات ذوات العزوم الموازية للمجال يكون أكبر من عدد الإلكترونات ذوات العزوم المعاكسة لاتجاه المجال. وعليه فإن وجود المجال يؤدي إلى محصلة تمغنط M موجبة في اتجاه المجال. ويوضح الشكل (8.5) عملية الانحياز هذه التي يكون فيها $N_{\uparrow} > N_{\downarrow}$.



الشكل (8.5): كثافة الحالات المشغولة بالإلكترونات الحرة

وهي تحت تأثير مجال مغناطيسي.

وفي هذا الشكل ينفصل منحنى كثافة الحالات للإلكترونات الحرة $D(\epsilon)$ إلى نصفين: النصف الأول للحالات ذوات العزوم ↑ والنصف الثاني للحالات ذوات العزوم ↓. كما يبين الشكل بأن النصف الأول قد انزاح بمقدار $-\mu_B H$ (أي إلى الأسفل)، بينما انزاح النصف الثاني إلى أعلى بمقدار $+\mu_B H$ ، وبذلك يكون الفرق بين النهايتين يساوي $2\mu_B H$. ولما كانت طاقة فيرمي ϵ_F هي نفسها للنصفين، فإن العدد الذي كان فوق مستوى ϵ_F عند إزاحة النصف الثاني إلى أعلى يهبط بسرعة

إلى الحالات الفارغة تحت مستوى فيرمي ϵ_F والموجودة في النصف الأول وتصبح عزومه في الاتجاه (↑)، ويشكل هذا العدد الزيادة الفائضة لعدد العزوم الموازية عن تلك المعاكسة (excess up moments) وهذا العدد يساوي مساحة المستطيل المشار إليه في الجزء العلوي من النصف الأول. وحيث أن $\mu_B H << \epsilon_F$ فإن مساحة هذا المستطيل تساوي:

$$\Delta N = N\uparrow - N\downarrow = \frac{1}{2} D\left(\epsilon_F\right)\cdot 2\mu_B H \quad ....\ (8.30)$$

وعليه فإن شدة التمغنط M تساوي:

$$M = \mu_B \Delta N = \mu_B^2 D\left(\epsilon_F\right) H \quad ....\ (8.31)$$

حيث $D\left(\epsilon_F\right)$ هي كثافة الحالات عند مستوى فيرمي لوحدة الحجوم

ومن تعريف القابلية المغناطيسية χ نحصل على:

$$\chi_p = \frac{M}{H} = \mu_B^2 D\left(\epsilon_F\right)$$

وللجسيمات الحرة فإن كثافة الحالات لوحدة الحجوم تساوي $D\left(\epsilon_F\right) = \frac{3N}{2\epsilon_F}$ حيث N عدد الإلكترونات في وحدة الحجوم. وعليه فإن χ_p تساوي:

$$\chi_p = \frac{3N\mu_B^2}{2\epsilon_F} \quad ....\ (8.32)$$

أي أن χ_p للإلكترونات الحرة لا تعتمد على درجة الحرارة. ولو عوضنا عن ϵ_F بدلالة درجة حرارة فيرمي فإن $\chi_p = \frac{3N\mu_B^2}{2k_B T_F}$ ولما كانت T_F عالية جداً ($T_F \sim 10^4 K$) فإن النتيجة (8.32) تبقى صحيحة لجميع درجات الحرارة $T << T_F$.

ولو قارنا (8.32) مع قانون كيوري (المعالجة الكلاسيكية) $\chi_{cl} = \dfrac{N\,\mu_B^2}{k_B\,T}$
لرأينا أن قيمة χ_p للغاز الفيرميوني المتشعب (degenerate) أقل من قيمتها الكلاسيكية بنسبة $\left(\dfrac{T}{T_F}\right)$. ولا يمكن الحصول على القيمة الكلاسيكية إلا إذا كانت $T >> T_F$ وهذا غير ممكن لأن جميع المواد تتبخر عند هذه الدرجات. أما قيمة χ_p فهي صغيرة ومن الرتبة 10^{-6} كما يتضح من التعويض في العلاقة (8.32)، وهي أقل كثيرًا (بمئات المرات) من χ_p للأيونات المغناطيسية التي عالجناها في البند (5-8).

$$\chi_p \;(\text{free electrons}) \quad << \quad \chi_p \;(\text{localized ions})$$

وسبب ذلك أن الإلكترونات الحرة تخضع لقاعدة باولي مما يحدُّ من قدرتها على الاصطفاف في اتجاه المجال.

8-6-2 الأثر الديامغناطيسي

لقد أوضحنا في البند السابق بأن الأثر البارامغناطيسي للإلكترونات الحرة مرتبط بامتلاك الإلكترون للزخم الاسبيني (S) الذاتي وتفاعل هذا الزخم مع المجال المغناطيسي. إضافة إلى ذلك، فإن هناك أثرًا ديامغناطيسيًا لهذه الإلكترونات بسبب التفاعل ما بين الحركة الدورانية (orbital) لها والمجال المغناطيسي. ونذكّر هنا بأن حركة الإلكترونات الحرة تحت تأثير مجال مغناطيسي قد تمت دراستها في الفصل السادس (بند 6-10) حيث وجدنا بأن طاقة الإلكترون تتألف من جزئين:

- الطاقة للحركة في اتجاه المجال وهذه لا تتأثر وتبقى كما كانت قبل وجود المجال.
- الطاقة للحركة في المستوى المعامد للمجال وهذه تصبح مكممة ويدور الإلكترون في هذا المستوى في مدارات مكممة تسمى مدارات لانداو. وتعطى الطاقة الكلية بالعلاقة

$$E_{l,k_z} = \left(l + \tfrac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad \text{.................... (8.33)}$$

حيث $\omega_c = \dfrac{eB}{m}$ هي التردد السيكلوتروني، l رقم المدار (عدد لانداو).

وتكتسب الإلكترونات في هذه المدارات المختلفة (حسب قيمة l) عزمًا مغناطيسيًا. ومن تعريف العزم الدوراني $\mu_l = \dfrac{e}{2} r^2 \omega_c$ ثم موازنة الطاقة الدورانية مع الطاقة المكممة في المستوى المعامد للمجال، أي $\left(l + \tfrac{1}{2}\right)\hbar\omega_c = \dfrac{1}{2} m \omega_c^2 r^2$ نحصل على أن:

$$\mu_l = (2l + 1)\,\mu_B \quad \text{.................... (8.34)}$$

حيث μ_B هي وحدة الماغنتون $\mu_B = \dfrac{e\hbar}{2m}$

ويكون مقدار التمغنط M هو مجموع هذه العزوم في وحدة الحجوم. وقد تبين لنا في الفصل السادس عند دراسة حركة الإلكترونات الحرة في المجال المغناطيسي أن M تتغير بشكل اهتزازي منتظم مع تغير المجال H (ظاهرة دي هاس – فان الفن) عند درجات الحرارة المنخفضة والمجالات المغناطيسية الكبيرة، ولكن متوسط هذا التغير الاهتزازي للمقدار M لا يساوي صفرًا، بل تكون محصلة التمغنط سالبة (وباتجاه يعاكس اتجاه المجال) ومقدارها أيضًا صغير ويطلق عليها أسم "ديامغناطيسية لانداو".

وحتى نستطيع حساب القابلية المغناطيسية χ_{dia} لهذا الأثر لابد من استخدام الإحصاء الفيزيائي للفيرميونات (أحصاء فيرمي – ديراك) لنجد أولاً الدالة الجامعة Z لهذا النظام، ثم نجد الطاقة الحرة F من الدالة الجامعة ($F = -k_B T \ln Z$).

والدالة الجامعة Z تساوي:

$$Z = \sum D(E) \ln\left[1 + e^{-\frac{(E-\epsilon_F)}{k_B T}}\right] \qquad \text{.................. (8.35)}$$

حيث تؤخذ E من المعادلة (8.33) وهي تعتمد على كل من l, kz ، كما أن D(E) هي كثافة الحالات مع وجود H وعليه فإن:

$$Z = \frac{V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)\mu_B H\ k_B T \sum_{l=0}^{\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \ln\left[1 + e^{-\frac{(E-\epsilon_F)}{k_B T}}\right] dk_z$$

ومن F نحصل على مقدار التمغنط حيث أن $M = -\frac{\partial F}{\partial H}$ ، ثم نحصل في النهاية على القابلية المغناطيسية $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$ ، وهذه الحسابات طويلة وصعبة، ويمكن الحصول على نتيجة تقريبية (عندما $\mu_B H << k_B T$). وسوف نكتفي بإثبات هذه النتيجة، وهي:

$$\chi_{dia} = -\frac{1}{3}\mu_B^2 D(\epsilon_F) = -\frac{1}{3}\chi_p \qquad \text{.................. (8.36)}$$

أي أن القابلية الديامغناطيسية للغاز الإلكتروني (وهي سالبة) تساوي ثلث القابلية البارامغناطيسية له. وبذلك تكون محصلة القابلية المغناطيسية للغازالإلكتروني تساوي:

$$\left.\begin{aligned} \chi_{el} &= \chi_p - \frac{1}{3}\chi_p \\ &= \frac{2}{3}\chi_p \end{aligned}\right\} \qquad \text{.................. (8.37)}$$

هذا إذا كانت الإلكترونات حرة، ولكنها في الواقع توجد داخل البلورات وتتأثر بالجهدالدوري المنتظم داخل البلورة وتكون كتلة الإلكترون داخل البلورة غيركتلته الحرة. وتسمى كتلته داخل البلورة بالكتلة الفعالة ويرمز لها بالرمز m^*.

وقد تكون m^* أكبر أو أصغر من الكتلة الحرة (m) ويرجع ذلك إلى مدى قوة ارتباط الإلكترون داخل البلورة. وحيث أن القابلية البارامغناطيسية تتناسب مع الكتلة فإنها تنخفض بنسبة $\frac{m^*}{m}$ إذا استخدمنا الكتلة الفعالة بدلاً من الكتلة الحرة، بينما تزداد القابلية الديامغناطيسية بنسبة $\frac{m}{m^*}$ لأن $\chi_{dia} \sim \frac{1}{m}$. أي أن النسبة:

$$\frac{\chi_d}{\chi_p} \sim \left(\frac{m}{m^*}\right)^2$$

وبالرجوع إلى المعادلة (8.37) فإن محصلة القابلية المغناطيسية للإلكترونات الحرة تصبح على النحو:

$$\chi_{el} = \chi_p\left(1 - \frac{1}{3}\left(\frac{m}{m^*}\right)^2\right) \quad \text{.................... (8.38)}$$

إذا استخدمنا الكتلة الفعالة m^* بدلاً من الكتلة الحرة. وبناء على ذلك فإن القابلية المغناطيسية لإلكترونات التوصيل قد تكون موجبة أو سالبة حسب قيمة النسبة $\frac{m}{m^*}$.

ومن الناحية العملية فإن قيمة χ التي نحصل عليها بالقياس تمثل مجموع القابلية البارامغناطيسية للإلكترونات الحرة، والقابلية الديا مغناطيسية لها، مع القابلية الديامغناطيسية للأيونات ذوات المستويات المقفلة. وليس سهلاً أن نعزل أي جزء من هذه الأجزاء الثلاثة لوحده. وإليك قيم χ_p لبعض العناصر القلوية.

	بالحساب	بالقياس
Na	0.66×10^{-6}	1.1×10^{-6}
K	0.53	0.8
Cs	0.46	0.8

7-8 الأنظمة المغناطيسية الرتيبة (*Ordered Magnetic Systems*)

لقد أعتمدت المعالجة البسيطة للظاهرة البارامغناطيسية على الفرض الأساسي بأن العزوم المغناطيسية للذرات أو الأيونات مستقلة عن بعضها البعض ولا تتفاعل فيما بينها. وتكون محصلة هذه العزوم تساوي صفرًا عندما لا يؤثر مجال مغناطيسي خارجي على المادة. وتحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي تتولد محصلة لهذه العزوم في اتجاه المجال، وينتج عن ذلك تمغنط داخلي تعتمد شدته على كل من درجة الحرارة وشدة المجال المغناطيسي الخارجي.

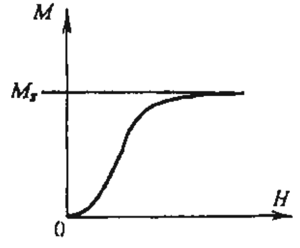
ولكن هناك موادًا صلبة تمتلك عزمًا مغناطيسيًا ذاتيًا (أي تمغنطًا ذاتيًا) حتى في حالة عدم وجود مجال مغناطيسي خارجي. وتسمى هذه المواد بالمواد الفرومغناطيسية (ferromagnetic). وترتبط هذه الظاهرة الفرومغناطيسية بوجود نوع من التفاعل القوي بين عزوم الذرات المتجاورة يجعل هذه العزوم تتحد وتصطف معًا في اتجاه واحد. وعند درجات الحرارة العالية (مئات الدرجات 500 – 1000 K) يزول هذا التفاعل ويحصل إنفكاك بين عزوم الذرات، وتتحول المادة الفرومغناطيسية إلى مادة بارامغناطيسية. وتسمى درجة الحرارة التي يحصل عندها هذا التحول بدرجة حرارة كيوري ويرمز لها (T_c)، وإليك قيم T_c لبعض المواد الفرومغناطيسية:

Fe (1043K), Co (1394 K), Ni (627 K)

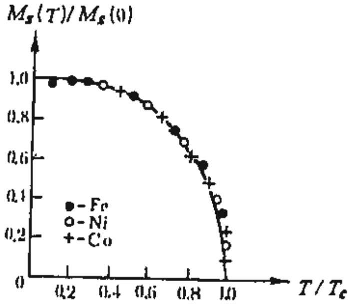
Gd (290 K), MnB (578 K), Cu_2MnAl (603 K)

وضمن مدى درجات الحرارة التي تقل عن T_c (أي $T < T_c$)، يمكن قياس شدة التمغنط M لهذه المواد الفرومغناطيسية وكيفية اعتمادها على المجال الخارجي H (عند تثبيت درجة الحرارة T). وقد أظهرت التجارب العديدة أن M تزداد بسرعة مع H في البداية، ثم يصبح هذا الأزدياد بطيئًا حتى تصل M إلى أقصى قيمة لها عند

درجة الاشباع ويرمز لهذه القيمة بالرمز M_s (Saturation magnetization) (الشكل 8.6a). ومع الاقتراب إلى حالة الاشباع هذه، فإن القابلية χ تقترب من $0 \leftarrow \chi$. وتختلف قيمة M_s باختلاف درجة الحرارة التي تم عندها القياس، أي أن $M_s = M_s(T)$ وتكون قيمة $M_s(T)$ أكبر ما يمكن عند درجات الحرارة المنخفضة جدًا ($T \approx 0$)، وتتناقص قيمتها مع ارتفاع درجة الحرارة T حتى تصبح صفرًا عندما $T = T_c$ (أنظر الشكل 8.6b).



(a)



(b)

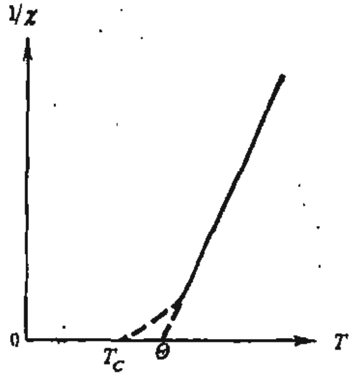
الشكل (8.6): (a) تغير شدة التمغنط مع المجال المغناطيسي.

b) اعتماد شدة التمغنط للمواد الفرومغناطيسية على درجة الحرارة

وضمن مدى درجات الحرارة الأعلى من T_c ($T > T_c$) فإن المادة الفرومغناطيسية تتحول إلى مادة بارامغناطيسية. ويتميز السلوك البارامغناطيسي بأن مقلوب القابلية المغناطيسية للمادة $\frac{1}{\chi}$ يعتمد اعتمادًا خطيًا على درجة الحرارة كما هو مبين في الشكل (8.7) والذي يمكن تمثيله بشكل جيد بالعلاقة:

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.39)$$

حيث C هو ثابت كيوري، θ هي درجة كيوري البارامغناطيسية (وهي أعلى قليلاً من T_c). وتسمى هذه العلاقة بقانون كيوري – فايس. ومن الملاحظ أيضًا أن قيمة χ للموادالفرومغناطيسية بعد تحولها إلى الطور البارامغناطيسي أكبر كثيرًا من قيمتها للموادالبارامغناطيسية العادية ($\chi_{ferro} \approx 10^4 \chi_{para}$).



الشكل (8.7): اعتماد مقلوب القابلية المغنطيسية على درجة الحرارة عندما ($T > T_c$).

ومن الأمثلة على المواد الفرومغناطيسية: بعض الفلزات الانتقالية (Fe, Co, Ni) وهي المسماة بمجموعة فلز الحديد (iron group)، بعض الفلزات الأرضية النادرة (Gd, Dy)، وبعض المركبات والسبائك لهذه العناصر.

وبعد هذا التقديم للخواص الأساسية للمواد الفرومغناطيسية نتساءل عن أصل نشوء الظاهرة الفرومغناطيسية في بعض المواد: ما هو نوع التفاعل بين العزوم المتجاورة الذي يؤدي إلى هذه الظاهرة الجماعية التي تتمثل في جعل العزوم مرتبة في اتجاه واحد حتى في حالة عدم وجود مجال مغناطيسي خارجي؟ ونبدأ أولاً بافتراض أن قوى التفاعل بين العزوم هي قوى مغناطيسية بحتة، إذ يولد العزم الأول مجالاً مغناطيسيًا عند موضع العزم الثاني المجاور، وهذا المجال بدوره يؤثر على العزم الثاني، وتقدر طاقة هذا النوع من التفاعل بأنها من الرتبة $E_{mag.} \approx \frac{\mu_B^2}{a^3}$ حيث أن

مقدار العزم المغناطيسي للذرة أو الأيون هو من رتبة μ_B ، كما أن المسافة بين ذرتين متجاورتين هي من رتبة $a \approx 2-3A^{\circ}$. ويتراوح مقدار طاقة التفاعل هذه في المدى $E_m \approx 10^{-4}-10^{-6}\, eV$ ، وهي طاقة صغيرة جدًا وأقل من الطاقة الحرارية (k_BT) بنسبة ($10^{-2}-10^{-3}$)، أي $E_m << k_BT$. وبناء على ذلك فإن طاقة التفاعل هذه لا يمكنها أن تمنع الطاقة الحرارية من بعثرة هذه العزوم في اتجاهات متباينة.

ولذا فإن التفاعل الثنائي المغناطيسي (magnetic dipole) بين هذه العزوم لا يمكن أن يكون هو السبب في ترتيب العزوم في اتجاه واحد. ومن ذلك نستنتج بأن نوع هذا التفاعل الناظم لهذه العزوم يجب أن يكون غير مغناطيسي.

وتدعونا هذه النتيجة إلى النظر في أن يكون هذا التفاعل من أصل كهربائي (electrostatic)، إذ أن الفروقات في الطاقة الكهربائية بين مستويات الطاقة لحالات الذرة المختلفة هي من رتبة إلكترون فولت واحد أو جزء كسري منه. لذا فإن علينا أن نفهم السبب الذي يجعل الطاقة الكهربائية (طاقة كولوم) لزوجين من العزوم المغناطيسية يعتمد على اتجاه عزميهما بالنسبة لبعضهما البعض. وسوف نرى بأن هذا السبب يكمن في قاعدة باولي التي لا تسمح بوجود إلكترونين في نفس الحالة الكمية، وتشترط أن تكون الدالة الموجية الكلية لأثنين من الإلكترونات (أو لمجموعة منها) دالة غير متماثلة (antisymmetric) تتغير إشارتها عندما يتبادل إثنان من الإلكترونات المواضع فضائيًا وأسبينيًا، حيث أن الدالة الموجية الكلية تتألف من حاصل ضرب الدالة الفضائية $\psi(r_1,r_2)$ مع الدالة الاسبينية $\chi(s_1,s_2)$.

8–7–1 الظاهرة الفرومغناطيسية ومجال فايس (*Weiss field*)

إن البحث في الأصل الكهربائي للتفاعل بين العزوم الذي يؤدي إلى توحيد اتجاهاتها يحتاج إلى استخدام ميكانيكا الكم. وقبل أن نبدأ بذلك سوف نستعرض محاولة فايس لتفسير الظاهرة الفرومغناطيسية في بداية القرن العشرين وقبل وجود ميكانيكا الكم.

انطلاقًا من معرفتنا لسلوك المواد البارامغناطيسية بأن شدة التمغنط فيها يمكن أن تصل إلى درجة الإشباع عند استخدام مجال مغناطيسي خارجي كبير نسبيًا، فقد أفترض فايس (عام 1907) بأن سبب الظاهرة الفرومغناطيسية هو وجود **مجال مغناطيسي جزيئي داخلي تتناسب شدته طرديًا مع مقدار التمغنط الذاتي M** في المادة، أي:

$$H_W = \lambda M \quad .... (8.40)$$

ويسمى هذا المجال بمجال فايس (Weiss molecular field)، ويسمى الثابت λ بثابت فايس أو ثابت المجال الجزيئي. ويتفاعل هذا المجال مع العزوم الاسبينية (spin moments) للأيونات. وحتى يكون هذا المجال فعالاً في جعل هذه العزوم تتجه في نفس الاتجاه يجب أن تكون طاقة تفاعله مع العزوم أكبر أو تساوي الطاقة الحرارية عند درجة كيوري T_c، أي أن:

$$gs\,\mu_B H_W \approx k_B T_c$$

ولو أخذنا القيم $g = 2$ ، $s \square 1$ ، $T_c \square 1000K$ لحصلنا على:

$$H_W = \frac{k_B T_c}{2\mu_B} \approx \frac{10^{-13} erg}{2\times10^{-20}\ erg/gauss} = 5\times10^{6}\ gauss$$

وهو مجال كبير جدًا (لا يمكن توليده في المختبر)، وهو أكبر كثيرًا من المجال الذي يحدثه أحد العزوم على مسافة a (المسافة بين الذرتين): $\frac{\mu_B}{a^3} \approx 10^3\ gauss$. ومن هذا التحليل نرى بأن فرض فايس يعني بأن الحصول على مادة فرومغناطيسية يقتضي إضافة مجال مغناطيسي داخلي كبير إلى المادة البارامغناطيسية. وسوف نرى بأن هذا الفرض يفسر معظم الخواص الأساسية للظاهرة الفرومغناطيسية.

ونبدأ بدراسة سلوك المادة الفرومغناطيسية عند درجات الحرارة العالية ($T > T_c$) حيث تتحول المادة الفرومغناطيسية إلى مادة بارامغناطيسية، ويمكن استخدام قانون كيوري (معادلة 8.23) لحساب القابلية المغناطيسية ضمن هذا المدى من درجات الحرارة، وذلك بأن نعوض في قانون كيوري عن المجال المغناطيسي بأنه يساوي مجموع المجالين الخارجي والداخلي، أي $H \to H + H_W$ ، وعليه فإن

$$\frac{M}{H + \lambda M} = \frac{C}{T} \quad .... (8.41)$$

وبالتالي فإن القابلية المغناطيسية تصبح:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \lambda C} \quad .... (8.42)$$

ولو عرفنا درجة حرارة كيوري بأنها $T_c = \lambda C$ حيث تصبح χ كبيرة جداً، فإنا نحصل على قانون كيوري – فايس:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad .... (8.43)$$

وحيث أن ثابت كيوري يساوي:

$$C = \frac{N}{V} \cdot \frac{g^2 \mu_B^2 s(s+1)}{3k_B}$$

وبالتعويض $g = 2$ ، $s = \frac{1}{2}$ للعزوم الاسبينية فإن:

$$C = \frac{N}{V} \cdot \frac{\mu_B^2}{k_B}.$$

ومن تعريف $T_c = \lambda C$ فإنا نحصل على النتيجة:

$$\lambda^{-1} = \frac{N}{V} \cdot \frac{\mu_B^2}{k_B T_c} \quad .... (8.44)$$

ولفلز الحديد حيث $T_c \approx 1000K$ ، $\frac{N}{V} \approx 9\times10^{28}\, m^{-3}$ ، فإن قيمة λ هي من رتبة 10^4.

أما عند درجات الحرارة المنخفضة ($T < T_c$) فإنا نعود إلى العلاقة العامة (معادلة 8.28) لحساب مقدار التمغنط للمادة البارامغناطيسية عندما $J = \frac{1}{2}$ ، $g = 2$ ونعوض فيها بدلاً عن المجال المغناطيسي بالمقدار ($H + \lambda M$) فنحصل على:

$$\left.\begin{aligned} M &= \frac{N}{V} g\,\mu_B J \tanh \frac{g\,\mu_B J\,(H + \lambda M)}{k_B T} \\ &= \frac{N}{V}\mu_B \tanh \frac{\mu_B\,(H + \lambda M)}{k_B T} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (8.45)$$

ويتضح من هذه العلاقة بأن $\lambda = 0$ تمثل الظاهرة البارامغناطيسية العادية، بينما $\lambda > 0$ تمثل الظاهرة الفرومغناطيسية التعاونية. ونستطيع من هذه العلاقة الحصول على قيمة التمغنط الذاتي M عندما يكون $H = 0$ ، حيث تصبح العلاقة:

$$M = \frac{N}{V}\mu_B \tanh \frac{\mu_B \lambda M}{k_B T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (8.46)$$

ولو رمزنا للمقدار $\frac{\mu_B \lambda M}{k_B T}$ بالرمز x، وعرفنا T_c (من العلاقة 8.44) على النحو $T_c = \frac{N}{V}\frac{\mu_B^2 \lambda}{k_B}$ لأصبحت العلاقة (8.46) على النحو:

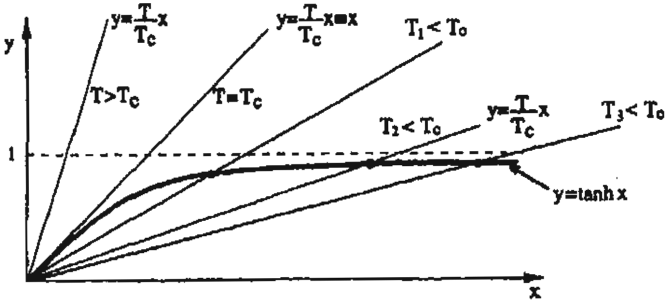
$$\left(\frac{T}{T_c}\right)x = \tanh x \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (8.47)$$

وللحصول على حل لهذه المعادلة نرسم المنحنى لكل من طرفي المعادلة بدلالة x ثم نجد نقاط التقاطع بينها، أي نرسم كلاً من:

$y = \left(\frac{T}{T_c}\right)x$ (وهي مجموعة من الخطوط المستقيمة)

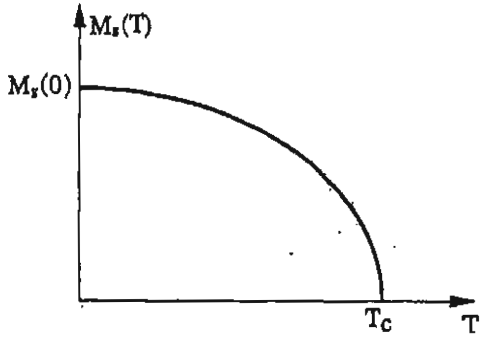
$y = \tanh x$ (المنحنى)

ثم ننظر في نقاط التقاطع بين المنحنى والخطوط المستقيمة (أنظر الشكل 8.8). ونرى من هذا الشكل بأن الحل الوحيد عندما $T > T_c$ هو $x = 0$ وهذا يعني بأن $M(T) = 0$ أي لا يوجد تمغنط ذاتي للمادة.



شكل (8.8): الحل البياني للمعادلة (8.47) لإيجاد التمغنط الذاتي.

أما عندما تكون $T < T_c$ فإن هناك حلاً آخر إذ يتقاطع الخط المستقيم في النقطة المبينة في الشكل، ومنها نحصل على قيمة x وبالتالي على قيمة $M(T)$. ونستطيع الحصول على عدة قيم للتمغنط $M(T)$ عند درجات حرارة مختلفة ضمن المدى $T < T_c$. ثم نرسم $M(T)$ بدلالة T فنحصل على الشكل (8.9).



الشكل (8.9): اعتماد شدة التمغنط $M(T)$ على درجة الحرارة عندما $T < T_c$.

ومن العلاقة (8.47) نستطيع الحصول على كيفية تغير M(T) بالقرب من بعض النقاط الحرجة:

- عندما $T_c >> T$ أي عند $T \approx 0$. وهنا فإن $x \to \infty$ وتصبح العلاقة السابقة على النحو:

$$\left(\frac{T}{T_c}\right)x = 1-2e^{-2x} \approx 1-2e^{-T_c/T}$$

وذلك لأن $\left(\frac{T}{T_c}\right)x \to 1$ عندما $x \to \infty$. ومن تعريف كل من x، T_c نجد بأن:

$$M(T) = \frac{N}{V}\mu_B\left(1-e^{-2T_c/T}\right) \qquad (8.48)$$

(بالقرب من $T \approx 0$).

أي أن M(T) لا تختلف عن M(0) إلا بمقدار ضئيل جدًا.

- عندما تكون T قريبة من T_c (وأقل منها قليلاً) $T \le T_c$، وهنا تصبح العلاقة (8.47) على النحو:

$$\left(\frac{T}{T_c}\right)x \approx x - \frac{1}{3}x^3$$

حيث أن: $\tanh x \approx x - \frac{1}{3}x^3$ أي أن:

$$x = \sqrt{3}\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{1/2}$$

وعليه فإن قيمة M(T) تساوي:

$$M\left(T\right)=\sqrt{3}\,\frac{N}{V}\,\mu_{B}\,\frac{T}{T_{c}}\left(1-\frac{T}{T_{c}}\right)^{1/2}$$

أي أن:

$$M(T)\approx\left(T_{c}-T\right)^{1/2}\;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (8.49)$$

– وعند درجات الحرارة العالية $T >> T_c$ فإن $x \to 0$ ويكون $\tanh x \approx x$ وعندئذ فإن المعادلة (8.47) تصبح:

$$M=\frac{N}{V}\,\mu_{B}^{2}\left(H+\lambda M\right)\cdot\frac{1}{k_{B}T}$$

ونجد قيمة M من هذه المعادلة، ثم نجد القابلية المغناطيسية $\chi=\dfrac{M}{H}$

$$\chi=\frac{N}{V}\,\frac{\mu_{B}^{2}}{k_{B}\left(T-T_{c}\right)}=\frac{C}{\left(T-T_{c}\right)}\;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (8.50)$$

وهذا هو قانون كيوري – فايس. ونلاحظ أن $\chi \to \infty$ عندما تقترب T من T_c. وسبب ذلك أن العزوم تبدأ بجعل اتجاهاتها متوازية في اتجاه واحد مما يزيد كثيرًا في قيمة χ ويؤدي إلى تحول في الطور المغناطيسي.

وهكذا نرى بأن فرض فايس بوجود مجال مغناطيسي كبير داخل المادة إضافة إلى المجال الخارجي قد استطاع تفسير معظم الجوانب الأساسية للسلوك الفرومغناطيسي للمواد. ولكن الصعوبة الرئيسية في هذا التفسير العلمي هو عدم توضيح أصل التفاعل الميكروسكوبي بين العزوم المغناطيسية الذي يؤدي إلى نشوء هذا المجال المغناطيسي الداخلي الكبير. ولما كانت قيمة ثابت فايس كبيرة ($\lambda \approx 10^4$) فإن ذلك يعني استبعاد أن يكون هذا التفاعل من أصل مغناطيسي، أي تفاعل بين الثنائي المغناطيسي لعزم ما ونظيره للعزوم المجاورة كما أسلفنا سابقًا.

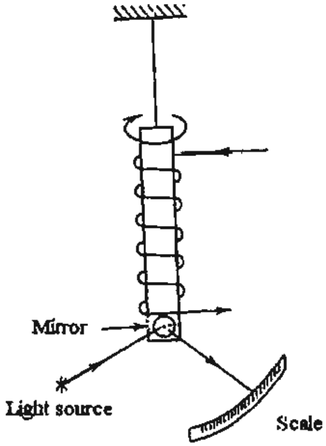
وعليه فإن التفاعل المسؤول عن نشوء المجال الداخلي Hw هو من نوع أكبر كثيرًا من التفاعل المغناطيسي، وهذا النوع الأكبر هو تفاعل كهربائي (كولم) بين الإلكترونات مع خضوعها لقاعدة باولي. وسوف نبحث في البند القادم في أصل هذا التفاعل الكهربائي، ونبين أنه لا يؤدي فقط إلى الظاهرة الفرومغناطيسية، ولكنه يؤدي إلى أنواع أخرى من الترتيبات المغناطيسية.

كذلك فإن وصف الظاهرة الفرومغناطيسية بأنها تفاعل بين العزوم محددة المواقع (localized) في نقاط الشبيكة البلورية قد لا يكون مناسبًا في حالة الفلزات التي تحتوي على إلكترونات حرة تُشغل حالات كمية ضمن شرائط الطاقة المعروفة للفلز.

وقبل البحث في أصل التفاعل الميكروسكوبي بين العزوم باستخدام ميكانيكا الكم، تجدر الإشارة إلى أننا قد حصلنا على المعادلة (8.45) لحساب M بعد أن عوضنا عن $J = 1/2$ ، $g = 2$ وذلك من أجل تبسيط المعادلات الرياضية، ولو كانت $J > 1/2$ فيجب الرجوع إلى دالة برلوان لحساب M ثم التعويض $H \to H + \lambda M$ ، ولن تختلف النتائج عما حصلنا عليه. ولكن هناك سببًا آخر لاستخدام $J = 1/2$ هو أن العزوم المغناطيسية مرتبطة مع الزخم الاسبيني (Spin angular mom.) للإلكترونات، وليس مع الزخم الدوراني (orbital). ومن المعروف أن نسبة العزم المغناطيسي μ إلى الزخم الاسبيني المسبب له هي $\frac{\mu}{S} = \frac{e}{m}$ بينما تساوي هذه النسبة في حالة الزخم الدوراني $\frac{\mu}{L} = \frac{e}{2m}$. ولذا فإن مساهمة الزخم الاسبيني في تكوين العزم المغناطيسي هي ضعف مساهمة الزخم الدوراني. وفي المواد الفرومغناطيسية (Fe, Co, Ni) تختفي مساهمة الزخم الدوراني، ويكون العزم المغناطيسي فيها ناشئًا عن $\bar{S}$ فقط.

وقد أثبتت العديد من التجارب العملية لقياس النسبة بين العزوم والزخم في المواد الفرومغناطيسية أنها تساوي e/m مما يدل على أن مساهمة الزخم الاسبيني هي المسيطرة. وأبسط هذه التجارب هي تجربة أينشتين – دي هاس التي نَصِفُها هنا باختصار:

يُعلق قضيب من مادة فرومغناطيسية بشكل حر داخل ملف (solenoid) وعند مرور تيار في الملف يتمغنط القضيب ويدور زاوية معينة يمكن قياسها بملاحظة شعاع ضوئي منعكس عن سطح مرآه مثبتة في أسفل القضيب (أنظر الشكل 8.10). ولو عكسنا اتجاه مرور التيار في الملف لانعكس اتجاه دوران القضيب. ومن هذه التجربة يمكن قياس كل من التمغنط M والزخم الزاوي وكانت النسبة بينهما دائمًا تساوي e/m. وتؤيد هذه التجربة بأن الظاهرة الفرومغناطيسية مرتبطة مع الزخم الزاوي الاسبيني (S) للإلكترونات. والإلكترونات المساهمة في بناء العزم المغناطيسي هي الموجودة في المستوى 3d المملوء جزئيًا في حالة الفلزات الانتقالية، وفي المستوى 4f المملوء جزئيًا في حالة الفلزات الأرضية النادرة.

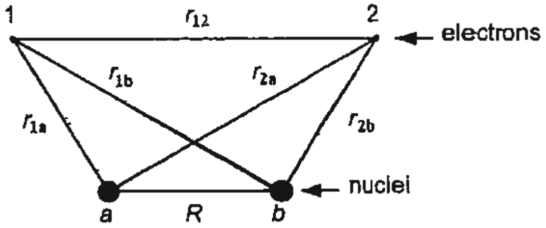


شكل (8.10): تجربة انشتين – دي هاس.

8-7-2 الحالات الكمية لنظام مؤلف من إلكترونين

ولنأخذ جزيء الهيدروجين المؤلف من ذرتين المسافة بين النواتين فيه تساوي R (أنظر الشكل 8.11). وعندما تكون R كبيرة ($R \to \infty$) فإن الهاملتونيون لكل من الذرتين هو:

$$\left.\begin{aligned} H_\circ(1) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{1a}} \\ H_\circ(2) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{2b}} \end{aligned}\right\} \text{.................... (8.51)}$$



الشكل (8.11): نموذج ذرتي الهيدروجين عند تقاربهما.

وإذا تقاربت الذرتان بحيث يحصل تفاعل بينهما، فإن الهاملتونيون للنظام المؤلف من نواتين وإلكترونين يصبح:

$$\left.\begin{aligned} H &= H_\circ(1) + H_\circ(2) + e^2\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}}\right) \\ &= H_\circ(1) + H_\circ(2) + V(1,2) \end{aligned}\right\} \text{.................... (8.52)}$$

وباعتبار أن V(1,2) سوف يعالج باستخدام نظرية الزعزعة، فإن الدوال الموجية للهاملتونيون بدون V(1,2) هي:

$$H_\circ(1)\psi_\alpha(1) = E_\alpha\psi_\alpha(1)$$
$$H_\circ(2)\psi_\beta(2) = E_\beta\psi_\beta(2)$$

أي أن الدالة الموجية للنظام الثنائي المؤلف من إلكترونين يمكن صياغتها على النحو:

$$\Psi_{\pm}(1,2)=\left[\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2)\pm\psi_{\alpha}(2)\psi_{\beta}(1)\right] \qquad (8.53)$$

وتسمى الدالة Ψ_{+} بالدالة المتماثلة (Symmetric) والدالة Ψ_{-} بالدالة غير المتماثلة (AntiSymmetric). والتماثل منسوب إلى تبادل الإلكترونين لموضعيهما:

$$\begin{pmatrix} r_1 \rightarrow r_2 \\ r_2 \rightarrow r_1 \end{pmatrix}$$

أي أن الدالة المتماثلة لا تتغير إشارتها إذا عوضنا (r_2 محل r_1، r_1 محل r_2)، أي:

$$\left[\Psi_{+}(1,2)=\Psi_{+}(2,1)\right]$$

بينما تتغير إشارة الدالة غير المتماثلة، أي

$$\left[\Psi_{-}(1,2)=-\Psi_{-}(2,1)\right]$$

(يستحسن الرجوع إلى أحد المراجع في ميكانيكا الكم)

وإذا كان كل من الإلكترونين في الحالة الأدنى (ground state) فإن $E_{\alpha}=E_{\beta}=E_{\circ}$، كما أن الدالة غير المتماثلة تصبح صفراً، وتكون الدالة الموجية للحالة الأدنى دالة متماثلة حصراً.

وضمن هذا التقريب للدوال الموجية $\Psi_{\pm}$، فإن الطاقة الكلية للنظام تساوي

$$E_{\pm}=\int\Psi_{\pm}^{*}\left(H_{\circ}(1)+H_{\circ}(2)+V(1,2)\right)\Psi_{\pm}d^3r_1d^3r_2 \qquad (8.54)$$

وبافتراض أن النظام موجود في أدنى حالاته، فإن إجراء التكاملات يعطي النتيجة:

$$E_\pm = 2E_\circ + \frac{K \pm J}{1 \pm S} \qquad (8.55)$$

حيث أهملنا المقدار $\left(\frac{e^2}{R}\right)$ لأنه لا يؤثر إلا في إزاحة نقطة الصفر للطاقة. أما الكميات في المعادلة (8.55) فهي تساوي:

$$S = \int \psi_\alpha(1)\, \psi_\beta(1)\, \psi_\alpha(2)\, \psi_\beta(2)\, d^3r_1\, d^3r_2 \qquad (8.56)$$

(وهو يمثل مدى التطابق بين الدوال الموجية للإلكترونين وقيمته تتراوح $0 \le S \le 1$):

$$K = \int |\psi_\alpha(1)|^2\, |\psi_\beta(2)|^2\, V(1,2)\, d^3r_1\, d^3r_2 \qquad (8.57)$$

(وهو يمثل طاقة التفاعل الكهربائية – طاقة كولوم –) ويسمى أيضًا بالتكامل المباشر direct Integral.

$$J = \int \psi^*_\alpha(1)\, \psi^*_\beta(2)\, V(1,2)\, \psi_\alpha(2) \psi_\beta(1)\, d^3r_1\, d^3r_2 \qquad (8.58)$$

(وهو يمثل مقدار الطاقة الناتجة عن تبادل الإلكترونات بين الذرتين، أي وجود إلكترون (1) مع النواة b ووجود الإلكترون (2) مع النواة a). ويسمى مقدار هذه الطاقة بالطاقة التبادلية (exchange energy).

ولو أهملنا المقدار S لأنه يعتمد على المسافة بين الذرتين ويقل كلما زادت المسافة بينهما، فإن العلاقة (8.55) تصبح:

$$E_\pm = 2E_\circ + K \pm J \qquad (8.59)$$

لم يكن هناك حاجة حتى الآن لدراسة أثر الزخم الاسبيني (Spin) للإلكترونات على الدالة الموجية والطاقة الكلية للنظام، وذلك لأن مؤثرات (operators) هذا الزخم غير موجودة في الهاملتونيون. ولكن من السهل أن نرى

كيف يدخل تأثير الزخم الاسبيني على الدالة الموجية. فقد وجدنا الدالة الفضائية $\psi(r_1,r_2)$ التي تعتمد على الإحداثيات الفضائية (r_1,r_2) وهي إما أن تكون متماثلة ($\psi_+(1,2)$)، أو غير متماثلة ($\psi_-(1,2)$). ولكن الدالة الموجية الكلية تساوي حاصل ضرب الدالة الفضائية $\psi(1,2)$ في الدالة الاسبينية $\chi(s_1,s_2)$، أي:

$$\Psi_{total}=\psi(r_1,r_2)\cdot\chi(s_1,s_2)\;..................\;(8.60)$$

ولما كانت الدالة الموجية الكلية للفيرميونات يجب أن تكون غير متماثلة. (حسب قوانين الإحصاء الكمي) فإن:

$$\left.\begin{array}{l}\Psi_{total}=\psi_+(1,2)\cdot\chi_-(s_1,s_2)\\ \Psi_{total}=\psi_-(1,2)\cdot\chi_+(s_1,s_2)\end{array}\right\}\text{أو}\;..................\;(8.61)$$

حيث $\chi_\pm$ هي الدالة الاسبينية المتماثلة (+) وغير المتماثلة (–).

ومن نتائج ميكانيكا الكم في معالجة الدوال الاسبينية لنظام مؤلف من إلكترونين، أن الدوال الصحيحة للمؤثرين S^2, S_z حيث:

$$\left.\begin{array}{l}\vec{S}=\vec{S}_1+\vec{S}_2\\ S_z=S_{1z}+S_{2z}\end{array}\right\}..................\;(8.62)$$

هي:

$$\left.\begin{array}{ll}\chi_+(1,2)=\left\{\begin{array}{l}\chi_+(1)\,\chi_+(2)\\ \chi_+(1)\,\chi_-(2)+\chi_+(2)\,\chi_-(1)\\ \chi_-(1)\,\chi_-(2)\end{array}\right\} & \text{Symmetric}\\ \chi_-(1,2)=\left[\chi_+(1)\,\chi_-(2)-\chi_+(2)\,\chi_-(1)\right] & \text{Antisymmetric}\end{array}\right\}....(8.63)$$

وللحالة الأولى (χ_+) فإن الزخم الكلي يساوي s = 1 وله ثلاث مركبات 1, 0, –1 أما الحالة الثانية (χ_-) فإن الزخم الكلي يساوي s = 0 وله مركبة تساوي 0. أي أن:

$$S^2\chi_+ = s(s+1)\hbar^2\chi_+$$
$$= 2\hbar^2\chi_+$$
$$S^2\chi_- = 0$$
$$S_z\chi_+ = (\hbar, 0, -\hbar)\chi_+$$
$$S_z\chi_- = 0$$

وتسمى الحالة الأولى بالحالة الثلاثية (triplet state) والحالة الثانية بالحالة الفردية (singlet state).

وتُمثل هذه الحالات في كثير من المراجع على النحو:

$$\chi_+ = \chi_t = \begin{matrix} [\uparrow\uparrow] \\ [\uparrow\downarrow] + [\downarrow\uparrow] \\ [\downarrow\downarrow] \end{matrix}$$

$$\chi_- = \chi_s = [\uparrow\downarrow] - [\downarrow\uparrow]$$

وبالرجوع إلى المعادلة (8.61) فإن الحالة الاسبينية للنظام تكون ثلاثية (triplet) إذا كانت الدالة الفضائية $\psi(r_1, r_2)$ غير متماثلة، أي يكون s_1, s_2 متوازيين ($\uparrow\uparrow$). أما إذا كانت الدالة الفضائية $\psi(r_1, r_2)$ متماثلة فإن الحالة الاسبينية تكون فردية (singlet)، أي يكون s_1, s_2 متعاكسين (antiparallel) ($\uparrow\downarrow$). واستنادًا إلى هذه الدوال الاسبينية (χ_t , χ_s) فإنه يمكن صياغة هاملتونيون أسبيني لنظام مؤلف من إلكترونين في ذرتين متجاورتين على النحو التالي:

$$H_{spin} = -2J\,\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.64)$$

ولتوضيح ذلك نعود إلى المؤثرات الاسبينية

$$S^2 = (S_1 + S_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

وحيث أن:

$$S_1^2 = S_2^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$$

فإن:

$$S_1 \cdot S_2\, \chi = \frac{1}{2}\left[S^2 - \frac{3}{2}\hbar^2\right]\chi$$

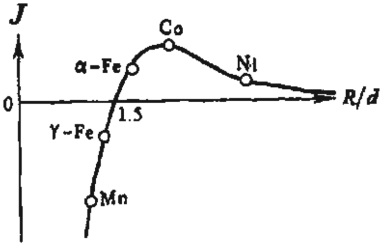
أي أن:

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2\, \chi_{\text{trip.}} = \frac{1}{4}\hbar^2\, \chi_{\text{trip.}}$$

$$S_1 \cdot S_2\, \chi_{\text{sing.}} = -\frac{3}{4}\hbar^2\, \chi_{\text{sing.}}$$

وعليه فإن الفرق في الطاقة بين الحالة الفردية (sing.) والحالة الثلاثية (trip.) يساوي 2J، وهي نفس النتيجة التي نحصل عليها من المعادلة (8.59) حيث أن E_+ ترتبط مع $\chi_{\text{sing.}}$ بينما ترتبط E_- مع $\chi_{\text{trip.}}$. أي أن الهاملتونيون H_{spin} (معادله 8.64) يكافئ في تمثيله لطاقة النظام الهاملتونيون ($H - 2E_\circ$) حيث H هو الهاملتونيون للنظام (8.52). وعندما تكون J موجبة ($J > 0$) فإن الحالة الثلاثية التي يكون فيها الزخمان S_1, S_2 متوازيين في نفس الاتجاه هي الأدنى طاقةً من الحالة الفردية. أما إذا كانت J سالبة ($J < 0$) فإن الحالة الفردية التي يكون فيها الزخمان متعاكسين هي الأدنى طاقةً (وهذا هو الوضع المستقر في جزيء الهيدروجين أي وضع الحالة الفردية). ولكن الوضع في الأجسام الصلبة يختلف، فقد يكون الوضع المستقر (الأدنى طاقة) حالة فردية أو حالة ثلاثية حسب قيمة J. وتعتمد قيمة J في المواد الصلبة على المسافة بين الذرات المتجاورة التي يحصل بينها التفاعل، أي $J = J(R)$. ويمثل الشكل (8.12) كيفية اعتماد J على النسبة R/d حيث R هي المسافة بين ذرتين متجاورتين، d هي قطر المستوى 3d المملوء جزئيًا بالإلكترونات في العناصر الانتقالية. ويظهر من الشكل (8.12) بأن J تصبح موجبة عندما $\frac{R}{d} > 1.5$. وعليه

فإن عناصر الحديد، الكوبالت، والنيكل هي الوحيدة من بين العناصر الانتقالية التي يجب أن تكون فرومغناطيسية. (وهي الحالة التي تصطف فيها العزوم متوازية في نفس الاتجاه، لأن هذا هو الوضع الأدنى للطاقة).



الشكل (8.12): اعتماد قيمة التكامل التبادلي J على النسبة بين ثابت الشبيكة وقطر المستوى 3d في العناصر الانتقالية (مجموعة الحديد)

أما عنصر المنغنيز مثلاً (Mn) فليس فرومغناطيسيًا لأن $\frac{R}{d} < 1.5$. ولو استطعنا زيادة المسافة R بحيث تصبح $\frac{R}{d} \geq 1.5$ فإننا نتوقع أن يصبح المنغنيز فرومغناطيسيًا. وتؤيد التجارب العملية هذا الاستنتاج إذ تظهر الظاهرة الفرومغناطيسية في كل من السبائك CuMnAl، والمركبات MnBi، MnSb حيث تزداد المسافة بين ذرات المنغنيز في هذه السبائك والمركبات عن قيمتها في عنصر المنغنيز النقي.

وعليه فإن الشروط الضرورية لبروز الظاهرة الفرومغناطيسية في المواد هي وجود مستوى ذري مملوء جزئيًا بالإلكترونات بحيث تمتلك الذرة عزمًا مغناطيسيًا اسبينيًا، وأن تكون قيمة التكامل التبادلي بين الذرات المتجاورة، J، موجبة مما يؤدي إلى ترتيب العزوم بشكل متوازٍ.

ويسمى الهاملتونيون H_{spin} (معادله 8.64) بهاملتونيون هيزنبرغ (Heisenberg). وفي حالة الأجسام الصلبة يكون التفاعل التبادلي بين الزخم الاسبيني للذرة S_i والزخم الاسبيني للذرات المجاورة القريبة S_j، اي أن H_{spin} يساوي:

$$H_{spin} = -\sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad \text{...................} (8.65)$$

حيث J_{ij} هو الثابت التبادلي بين الذرتين. أما S_i للذرة (i) فهو يساوي مجموع مساهمات الإلكترونات الموجودة في المستوى المملوء جزئيًا في هذه الذرة، لأن المستويات المملوءة كاملاً والمقفلة لا تساهم حيث أن الزخم الاسبيني لمجموع الإلكترونات فيها يساوي صفرًا.

ومن الواضح أن الانتقال من استخدام هاملتونيون هيزنبرغ لنظام مؤلف من إلكترونين فقط (كما في جزيء الهيدروجين) إلى استخدامه لوصف التفاعل التبادلي بين عدة عزوم لذرات متجاورة فيه كثير من التقريبات (approximations)، ولكن الخوض في هذا الأمر الذي يشتمل على كثير من التعقيدات صعب، وهو لا يغير كثيرًا من المقاربة بين ما نحصل عليه من نتائج باستخدام هذا الهاملتونيون والنتائج التجريبية.

8–7–3 العلاقة بين هاملتونيون هيزنبرغ ومجال فايس

ونستطيع الآن أن نفهم الأصل الميكروسكوبي لوجود مجال فايس الجزيئي (معادلة 8.40) من خلال إيجاد العلاقة بين ثابت فايس λ ، والطاقة التبادلية J بين العزوم. ولنأخذ بلورة مؤلفة من عدد N من الذرات الموزعة على نقاط الشبيكة البلورية، والزخم الاسبيني لكل من هذه الذرات يساوي (S_i). وهناك تفاعل بين عزوم هذه الذرات يمثله الهاملتونيون (8.65). وإذا وضعت البلورة تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي H في الاتجاه z فإن الطاقة الكلية للنظام تساوي

$$H_{\circ} = -\sum_{j \neq i} J_{ij} S_i \cdot S_j - g \mu_B H \cdot \sum S_i \quad \text{...................} (8.66)$$

(لاحظ أن العزم المغناطيسي للذرة (i) يساوي $\mu_i = g \mu_B S_i$)

وفي الحد الأول نكتفي بمجموع التفاعلات بين الذرة (i) وجاراتها القريبة منها فقط (nearest neighbours)، وليكن عدد هذه الذرات المجاورة Z وقيمة التفاعل J_{ij} متساوية لها جميعًا، وعند ذلك فإن العلاقة السابقة تصبح

$$H_\circ = -2J\sum_{j=1}^{Z}(S_i^z S_j^z + S_i^y S_j^y + S_i^x S_j^x) - g\,\mu_B H S_i^z \qquad (8.67)$$

ونعوض الآن عن المؤثرات الاسبينية بالقيمة الوسطية لها، أي:

$$S_i = \langle S_i \rangle$$
$$S_j = \langle S_j \rangle$$

وبافتراض أن اتجاه التمغنط M هو الاتجاه z أيضًا فإن:

$$M = \frac{N}{V} g\,\mu_B \langle S_j^z \rangle \qquad \langle S_j^x \rangle = \langle S_j^y \rangle = 0$$

وبالتعويض الآن في الهاملتونيون $H_\circ$ نحصل على:

$$\left.\begin{aligned} H_\circ &= -2JZ\,\frac{M}{\frac{N}{V} g\,\mu_B}\langle S_i^z \rangle - g\,\mu_B H \langle S_i^z \rangle \\ &= -g\,\mu_B \langle S_i^z \rangle \left[\frac{2JZ}{\frac{N}{V} g^2 \mu_B^2} M + H\right] \end{aligned}\right\} \qquad (8.68)$$

وبالمقارنة مع فرض فايس بأن المجال الفعلي هو $(H + \lambda M)$ فإننا نجد أن:

$$\lambda = \frac{2JZ}{\frac{N}{V} g^2 \mu_B^2}$$

والقيمة الحقيقية المطلقة للعزم μ_i هي:

$$\langle \mu^2 \rangle = \mu_i \cdot \mu_i = g^2 \mu_B^2 S_i^2 = g^2 \mu_B^2\, s(s+1)$$

$$\lambda = \frac{2JZ}{\frac{N}{V} g^2 \mu_B^2 s(s+1)} \quad \text{.................... (8.69)}$$

وبالتعويض عن $J = 0.1 \rightarrow 0.01\, eV$ ، $g = 2$ ، $s = \frac{1}{2}$ ، $Z = 6$ ،
$\frac{N}{V} \approx 10^{28} m^{-3}$ نجد أن: $\lambda \approx 10^4 - 10^5$. وعليه فإن هاملتونيون هيزنبرغ يصلح لأن يكون أساسًا لفهم فرض فايس. ويمكن الربط بين J ودرجة حرارة كيوري T_c بالتعويض عن λ من المعادلة (8.44)، فنحصل على:

$$T_c = \frac{2ZJ\, s(s+1)}{3k_B} \quad \text{.................... (8.70)}$$

أو:

$$\frac{J}{k_B T_c} = \frac{3}{2Z\, s(s+1)}$$

ومن هذه العلاقة يمكن حساب T_c للبلورات المختلفة حيث Z تساوي

Z = 6 (sc) Z = 8 (bcc) Z = 12 (fcc)

وقد وجد أن T_c الحقيقية التي نحصل عليها من التجارب العملية أقل قيمة من T_c التي نحصل عليها نظرياً $\frac{T_c}{T_{c(theory)}} \approx 0.67 \rightarrow 0.81$ لمعظم البلورات ذات البناء البلوري المكعب.

ومن النتائج الأخرى التي حصلنا عليها في البند السابق (8-7-1) من نظرية فايس، ولا تتفق مع النتائج التجريبية أن شدة التمغنط M(T) بالقرب من T = 0 لا تختلف عن قيمتها M(0) إلا بمقدار ضئيل $e^{-2T_c/T}$ معادلة (8.48)، بينما تبين التجارب العملية أن الفرق بين القيمتين يتغير مع T على النحو $T^{3/2}$. وسوف نجد

تفسيرًا لذلك عند معالجة هاملتونيون هيزنبرغ بشكل أدق وشمول الأمواج الاسبينية في المعالجة.

كذلك فقد وجدنا أن M(T) بالقرب من T_c وأقل منها قليلاً تعتمد على درجة الحرارة على النحو $M(T) \approx (T_c - T)^{1/2}$ (معادلة 8.49)، بينما تؤيد التجارب العملية تغيرًا على النحو $M(T) \approx (T_c - T)^{1/3}$. كما أن النتائج العملية للقابلية المغناطيسية بالقرب من T_c وأعلى منها قليلاً لا تتفق مع العلاقة (8.50) ولكنها تتغير على النحو: $\chi \approx (T - T_c)^{-133}$ لمعظم المواد بدلاً من: $\chi \approx (T - T_c)^{-1}$.

إن هذا الاختلاف بين نتائج نظرية فايس والنتائج العملية بالقرب من T_c مرتبط مع التغيرات والتذبذبات الكبيرة التي تحصل في خصائص النظام عند تحوله من طور إلى آخر (أي من الحالة البارامغناطيسية إلى الحالة الفرومغناطيسية). وبسبب هذه التذبذبات الكبيرة فإن التعويض عن العزوم المغناطيسية بالقيمة المتوسطة لها يصبح تقريبًا غير جيد.

8–8 التفاعل التبادلي السالب (الحالات المغناطيسية المرتبة الأخرى)

لقد عالجنا حتى الآن الحالة البارامغناطيسية التي لا تفاعل فيها بين العزوم ولا تمغنط فيها عند غياب المجال المغناطيسي الخارجي، ثم الحالة الفرومغناطيسية التي يوجد فيها تفاعل تبادلي موجب بين العزوم($J > 0$) بحيث تترتب العزوم متوازية في اتجاه واحد وينشأ في المادة تمغنط ذاتي حتى مع عدم وجود المجال المغناطيسي الخارجي. ولكن هناك موادًا أخرى كثيرة معقدة في تركيبها تختلف في سلوكها عن الحالتين السابقتين ويحصل فيها ترتيب للعزوم بحيث تكون طاقة النظام أقل ما يمكن، وهو ترتيب مختلف عما أشرنا إليه سابقًا.

وفي البداية سوف نعالج بشكل عام السلوك المغناطيسي لمادة مركبة من نوعين من الذرات A,B كل نوع له عزم مختلف عن الآخر (μ_A, μ_B)، وكل نوع

يشغل موقعًا معينًا في الشبيكة البلورية كما هو مبين في الشكل (8.13) في بعدين.

A	B	A	B	A	B
B	A	B	A	B	A
A	B	A	B	A	B
B	A	B	A	B	A

الشكل (8.13)

وسوف نفترض أن التمغنط في الشبيكة للنوع الأول M_A وفي الشبيكة للنوع الثاني M_B. وأن التفاعلات بين أزواج الذرات المتجاورة هي AB ، BB ، AA. وسوف نتبع فرض فايس بأن المجال المغناطيسي الجزيئي الداخلي الذي تُحس به الذرة في الموقع A يتناسب طرديًا مع كل من M_A في الشبيكة الأولى ومع M_B في الشبيكة الأخرى، وكذلك بالنسبة للذرة في الموقع B، أي أن

$$\left.\begin{aligned} H_A &= \lambda_A M_A + \gamma M_B \\ H_B &= \lambda_B M_B + \gamma M_A \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.71)$$

حيث λ_A ثابت فايس للتفاعل بين ذرات للنوع الأول A، λ_B ثابت فايس للتفاعل بين ذرات للنوع الثاني B، أما γ فهو ثابت التفاعل ما بين النوعين (A, B).

وتمشيًا مع هذا الافتراض، فإن الطاقة المغناطيسية الكلية للنظام تساوي

$$\left.\begin{aligned} E_m &= -\frac{1}{2}\left[M_A \cdot H_A + M_B \cdot H_B\right] \\ &= -\frac{1}{2}\left[\lambda_A M_A^2 + \lambda_B M_B^2 + 2\gamma \vec{M}_A \cdot \vec{M}_B\right] \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.72)$$

ومن هنا نرى بأن الاحتمالات الممكنة ثلاثة:

أ) $\gamma > 0$ ، $\lambda_B > 0$ ، $\lambda_A > 0$ ، وفي هذه الحالة تكون الطاقة أقل ما يمكن إذا كانت $M_A // M_B$ وهي الحالة الفرومغناطيسية ذات العزوم المتوازية لنوعين من الذرات.

ب) $\gamma < 0$ ، $\lambda_B > 0$ ، $\lambda_A > 0$ ، وهنا تكون الطاقة أقل ما يمكن إذ كانت M_A , M_B متعاكستين في الاتجاه.

ج) $\gamma << 0$ ، $\lambda_A \approx \lambda_B < 0$ ، وهنا أيضًا تكون الطاقة أقل ما يمكن عندما تكون M_A , M_B متعاكستين في الاتجاه.

ويتضح من هذه الحالات الثلاث بأن النظام يكون في أدنى طاقة له عندما تكون M_A , M_B متعاكستين في الاتجاه شريطة أن $\gamma < 0$ وأن تكون $|\gamma| >> |\lambda|$ بغض النظر عن إشارة λ.

- وإذا كانت $|M_A| = |M_B|$ فإن $M_A + M_B = 0$ وتكون محصلة التمغنط الذاتي للمادة تساوي صفرًا، ويطلق على حالة النظام في هذا الوضع أسم Antiferromagnetism (الفرومغناطيسية الضدّية).

- أما إذا كانت $|M_A| > |M_B|$ فإن $M_A + M_B > 0$ أي أن هناك محصلة للتمغنط الذاتي، وتسمى حالة النظام في هذا الوضع Ferrimagnetism (الفريمغناطيسية). أنظر الشكل (8.14).

الشكل (8.14)

وبعد هذا التقديم والتعريف بالحالات المغناطيسية الرتيبة غير الحالة الفرومغناطيسية، نبدأ بإيجاد العلاقات التي تحكم خصائص هذه المواد التي يكون

فيها ثابت التفاعل التبادلي سالبًا $(J < 0)$ وحيث أن الذرات الاقرب إلى الذرة A هي الذرات B، وكما أن الذرات الاقرب إلى الذرة B هي الذرات A فإنا نتوقع أن يكون التفاعل AB أكبر كثيرًا من التفاعل AA أو BB، أي أن قيمة γ أكبر من كل من λ_A , λ_B. وحتى نجعل المعالجة بسيطة دون أن نفقد الصفة العامة لسلوك هذه المواد، فإنا نفترض بأن $\lambda_A \approx \lambda_B \approx 0$، كما نجعل γ سالبة ونعوض في المعادلة (8.71) فيكون المجال المغناطيسي عند كل من A، B كما يلي:

$$\left.\begin{aligned} H_{eff}(A) &= H - \gamma M_B \\ H_{eff}(B) &= H - \gamma M_A \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (8.73)$$

حيث H هو المجال الخارجي.

وتحت تأثير المجال الخارجي H يمكن حساب شدة التمغنط للنوع الأول M_A وللنوع الثاني M_B باستخدام قانون كيوري عند درجات الحرارة العالية $(T > T_c)$، أي:

$$\left.\begin{aligned} M_A &= \frac{C_A}{T}(H - \gamma M_B) \\ M_B &= \frac{C_B}{T}(H - \gamma M_A) \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (8.74)$$

ومن خلال حل هاتين المعادلتين نحصل على:

$$M_A = \frac{C_A(T - \gamma C_B)}{T^2 - \gamma^2 C_A C_B} H \ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (8.75)$$

ونحصل على علاقة مماثلة لـ M_B..

وحيث أن التمغنط الكلي للبلورة يساوي مجموع $(M_A + M_B)$ فإن:

$$M = (M_A + M_B) = \frac{(C_A + C_B)T - 2\gamma C_A C_B}{T^2 - \gamma^2 C_A C_B} H \ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (8.76)$$

أي أن القابلية المغناطيسية χ تساوي:

$$\chi = \frac{(C_A + C_B)T - 2\gamma C_A C_B}{T^2 - T_c^2} \quad \text{.................... (8.77)}$$

(حيث عرفنا $T_c \equiv \gamma (C_A C_B)^{1/2}$)

ونلاحظ هنا أن المادة تكتسب تمغنطًا ذاتيًا عند $T = T_c$ إذ تصبح χ كبيرة جدًا.

8-8-1 الفرومغناطيسية الضديّة (*Antiferromagnetism*)

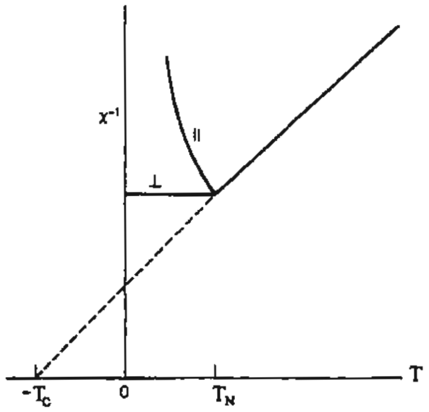
عندما تتشابه الشبيكتان A, B نحصل على مادة (فرومغناطيسية ضدية). وعلى سبيل المثال إذا كان البناء البلوري للمادة من النوع NaCl فإن ذلك يعني وجود شبيكتين من النوع (fcc) متداخلتين (interpenetrating) معًا تقع الذرات من النوع A على نقاط الشبيكة الأولى وتقع الذرات من النوع B على نقاط الشبيكة الثانية. ومثال آخر إذا كان البناء البلوري للمادة من النوع (bcc) فإن ذلك يعني وجود شبيكتين من النوع (sc) متداخلتين معًا.

إضافة إلى ذلك فإننا نفترض بأن عزم الذرة A يساوي عزم الذرة B، أي أن $g = 2$ ، $s = \frac{1}{2}$ لكل منهما. وفي ضوء هذا التشابه بين الشبيكتين وبين العزمين فإن $C_A = C_B = C$، كما أن $T_c = \gamma C$ ويحصل هذا الوضع في كثير من أكاسيد وفلوريدات الفلزات الانتقالية مثل MnO, FeF_2، وعندئذ فإن العلاقة (8.77) تصبح

$$\chi = \frac{2C}{T + \gamma C} = \frac{2C}{T + T_c} \quad \text{.................... (8.78)}$$

وتتشابه هذه العلاقة مع قانون كيوري – فايس، إلا في إشارة T_c. فإذا رسمت χ^{-1} مع درجة الحرارة فإن الخط المستقيم للنقاط فوق T_c يمتد ليقطع محور T في

الجانب السالب منه. وهذه هي العلامة البارزة التي تشير إلى تفاعل تبادلي سالب بين الذرات ($J < 0$). أنظر الشكل (8.15). وتتفق هذه النتيجة مع القياسات العملية التجريبية، إلا أن قيمة T_c عمليًا تختلف عن قيمتها التي نحصل عليها من العلاقة السابقة. وسبب ذلك أننا أهملنا التفاعلات AA, BB. ولو افترضنا وجودها بحيث كانت $\lambda_A = \lambda_B = \lambda$ وكانت $\gamma >> \lambda$ ثم أعدنا الحسابات لحصلنا على درجة كيوري جديدة T_c' تساوي $T_c' = C\left(\gamma + \lambda\right)$.

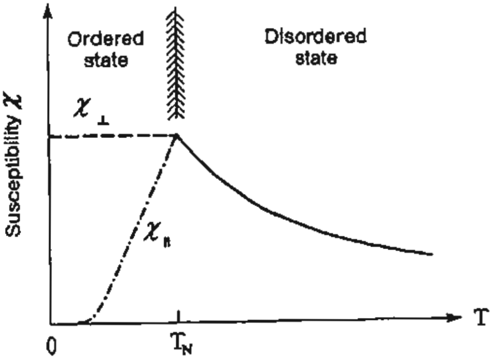


الشكل (8.15): اعتماد مقلوب القابلية المغناطيسية على درجة الحرارة لمادة فرومغناطيسية – ضدّية.

وتسمى الدرجة T_c بدرجة نيل (Neel temp.) ويرمز لها بالرمز T_N، وهي تمثل الحد الفاصل بين أن تكون العزوم مرتبة ($T < T_N$) وبين أن تكون غير مرتبة (أي في الحالة البارامغناطيسية) ($T > T_N$). وتصف العلاقة (8.78) حالة النظام عندما $T > T_N$.

أما في المدى التي تكون فيه درجة الحرارة أقل من T_N ($T < T_N$) فإن ترتيبًا لشدة التمغنط يحصل على كل من الشبيكتين بحيث تكون M_A, M_B

متعاكستين، أي أن $M_A = - M_B$ (عندما يكون الترتيب تامًا). وبناء على ذلك فإن القابلية المغناطيسية χ تتناقص تدريجيًا مع انخفاض درجة الحرارة حتى تصبح صفرًا عندما $T \to 0$. هذا إذا كان المجال الخارجي موازيًا لاتجاه التمغنط M_A, M_B. أما إذا كان المجال الخارجي عموديًا على اتجاه التمغنط فإن $\chi_\perp$ تكون ثابتة لا تعتمد على درجة الحرارة. أي أن χ غير متناسقة (anisotropic) عند درجات الحرارة المنخفضة ($T < T_N$). انظر الشكل (8.16).



الشكل (8.16): القابلية المغناطيسية لمادة فرومغناطيسية – ضدّية عندما ($T < T_N$).
لاحظ أن χ تختلف باختلاف اتجاه المجال بالنسبة لاتجاه العزوم.

وحيث أن النظام المغناطيسي يكون مرتبًا عند الدرجات المنخفضة ($T < T_N$) فإنه يمكن حساب شدة التمغنط الذاتي لكل من الشبيكتين M_A, M_B عندما نضع ($H = 0$)، وذلك بالرجوع إلى المعادلة (8.46) والانتباه إلى أن $M_A = - M_B$ وأن المجال الداخلي (فايس) لكل منهما يساوي

$$H_A = \gamma M_B + \lambda M_A$$
$$H_B = \gamma M_A + \lambda M_B$$

وعليه فإن تطبيق المعادلة (8.46) على الوضع يعطينا:

$$M_A = \frac{1}{2}\frac{N}{V}\mu_B \tanh \frac{\mu_B}{k_B T}(\gamma - \lambda) M_A \text{ .... } (8.79)$$

وكذلك نحصل على علاقة مشابهة للتمغنط M_B.

وقياسًا على المعادلة (8.44) فإن الدرجة الحرجة التي تحصل عندها الحالة الرتيبة المغناطيسية هي:

$$T_N = C(\gamma - \lambda) \text{ .... } (8.80)$$

حيث C هو ثابت كيوري.

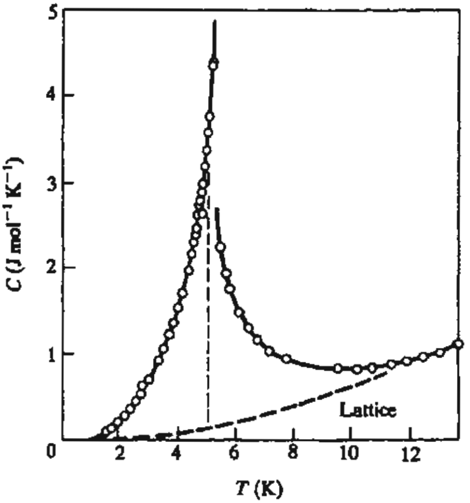
وبالمقارنة مع الدرجة T_c' التي يختفي عندها الترتيب المغناطيسي فإن:

$$\frac{T_N}{T_c'} = \frac{\gamma - \lambda}{\gamma + \lambda} \text{ .... } (8.81)$$

وإذا أهملنا التفاعلات AA, BB (أي $\lambda = 0$) فإن $T_N = T_c'$. أما إذا كانت λ صغيرة وموجبة فإن $T_N < T_c'$ وهذا ما يُشاهد تجريبيًا في كثير من المواد:

المادة	T_N	T_c'
FeO	198	507
MnF_2	67	80
CoF_2	38	50
CoO	291	330

ومع أن العزوم المغناطيسية في هذا النوع من المواد (antiferromag.) تكون مرتبة في اتجاه واحد فوق كل من الشبيكة A والشبيكة B، إلا أننا لا نشاهد محصلة لهذا التمغنط لأن $M_A = -M_B$، وعليه فإن $M = M_A + M_B = 0$. ولكن ما يؤكد بشكل قاطع بأن الترتيب المغناطيسي موجود في المادة هو التغير الحادّ الذي يحصل في قياس الحرارة النوعية (شكل 8.17) بالقرب من T_N.

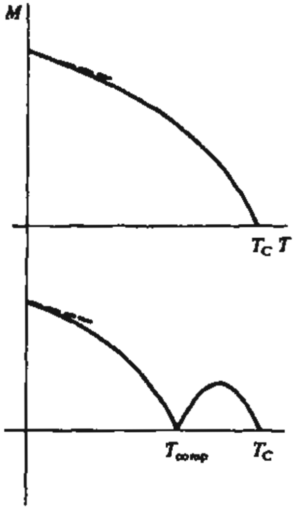


الشكل (8.17): الحرارة النوعية لمادة فرومغناطيسية – ضدّية ($NiCl_2.6H_2O$) في الحالة الرتيبة.

8–8–2 الفريمغناطيسية (*Ferrimagnetism*)

إذا كان الثابتان C_A, C_B في المعادلة (8.75) مختلفين ($C_A \neq C_B$) فإن ذلك يعني أن التمغنط على الشبيكة الأولى لا يساوي M_B على الشبيكة الثانية M_A ($M_A \neq M_B$). ويحصل ذلك إذا كانت الشبيكتان متشابهتين ولكن الذرتين مختلفتان (لكل منهما عزم مختلف عن الآخر) أو إذا كانت الذرتان متشابهتين ولكن الشبيكة الأولى تختلف عن الشبيكة الأخرى. وعليه فإن محصلة التمغنط في هذه الحالة $\left(M_A - M_B\right) \neq 0$ لا تساوي صفرًا عند درجات الحرارة المنخفضة، ونرى في هذا الجانب تشابهًا مع الحالة الفرومغناطيسية. ويطلق على هذا النوع من المواد المغناطيسية أسم (المواد الفريمغناطيسية) فهي مواد (فرومغناطيسية – ضدية) ولكن $M_A \neq M_B$.

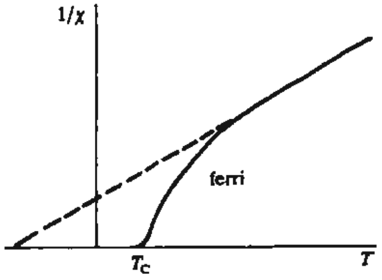
وتتغير محصلة التمغنط في هذه المواد مع درجة الحرارة بطريقة مشابهة للمواد الفرومغناطيسية أو بطريقة مغايرة، وذلك يعتمد على قيمة كل من M_A, M_B وكيفية تغير كل منهما مع درجة الحرارة ضمن مدى درجات الحرارة المنخفضة $T < T_c$. وقد يحصل في هذا المدى أثناء تغير كل من M_A, M_B أن يتساوى التمغنطان $M_A = M_B$ عند درجة حرارة تسمى درجة حرارة التعويض المغناطيسي (Compensation) T_{comp}. أنظر الشكل (8.18).



الشكل (8.18): شدة التمغنط الذاتي لمادة فريمغناطيسية وتغيرها مع درجة الحرارة. وهي قد تشبه تغيرها للمادة الفرومغناطيسية وقد تختلف معها.

(ففي الجزء الأول من الشكل تكون $M_A > M_B$ دائمًا وحتى نصل إلى T_c حيث يختفي كل من M_A, M_B. وفي الجزء الثاني تكون $M_A > M_B$ حتى نصل إلى T_{comp} حيث يتساويان، وبعد ذلك يزداد الفرق بينهما حتى نصل إلى T_c حيث تصبح $M_A = M_B = 0$.)

ولكن التمييز بين المواد الفريمغناطيسية والفرومغناطيسية يكون أكثر وضوحًا في مدى الدرجات العالية (أي $T > T_c$) عندما تتحول المادة إلى الحالة البارامغناطيسية. وحيث أن القابلية المغناطيسية للمواد الفريمغناطيسية تعطى بالعلاقة (8.77) فإن χ^{-1} تتناسب خطيًا مع درجة الحرارة ضمن مدى درجات الحرارة الأكبر كثيرًا من T_c (أي $T >> T_c$)، ويتقاطع امتداد هذا الخط مع محور T على الجانب السالب بطريقة مشابهة للمواد (الفرومغناطيسية – الضدية). أنظر الشكل (8.19)



الشكل (8.19): تغير χ^{-1} لمادة فريمغناطيسية

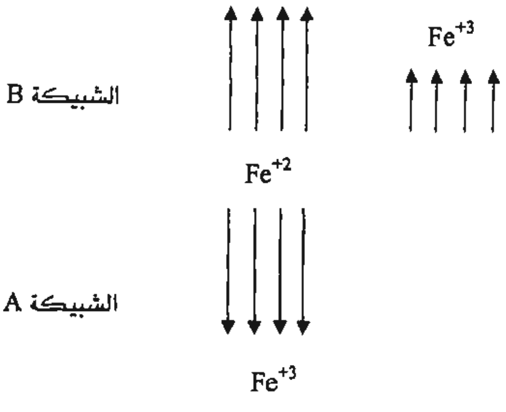
وهو يختلف عن تغيره لمادة فرومغناطيسية.

أما في المدى فوق T_c وليس بعيدًا عنها، فإن الرسم البياني χ^{-1} يمتاز بإنحناء واضح ومقعّر نحو محور T (الشكل 8.19). بينما للمواد الفرومغناطيسية يكون الانحناء صغيرًا ومحدبًا بالقرب من T_c (أنظر الشكل 8.7). وهذه هي السمة البارزة في التمييز بين المواد الفرومغناطيسية والمواد الفريمغناطيسية.

ومن الأمثلة على المواد الفريمغناطيسية مادة الماغنيتايت (Magnetite) وهي Fe_3O_4 الخليط من أكسيد الحديد الثنائي (FeO) وأكسيد الحديد الثلاثي

(Fe_2O_3). وهذه المادة هي واحدة من عائلة الأكاسيد المختلطة على النحو ($TOFe_2O_3$) حيث T أحد العناصر الانتقالية ثنائية التكافؤ (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, ...). وتتبلور هذه العائلة من الأكاسيد على هيئة البناء البلوري المسمى (spinel)، وفيه تكون أيونات الفلزات موجودة في الأماكن المتوافرة بين ذرات الأكسجين (interstices) المرتبة في بناء بلوري من النوع (fcc). وهكذا فإن أيونات الفلزات يمكن أن تكون في الموقع A حيث تحيط بها أربعة أيونات أكسجين (O^{-2})، أو في الموقع B حيث تحيط بها ستة أيونات أكسجين. وحسب طريقة التحضير فإن الأيونات الثنائية والأيونات الثلاثية تتوزع على الشبيكتين A, B بطرق عديدة. وأشهر هذه الطرق أن تتوزع الأيونات الثلاثية (Fe^{+3}) مناصفة بين الشبيكتين A, B، بينما تكون الأيونات الثنائية (T^{+2}) في الشبيكة B فقط.

وعليه فإن توزيع العزوم في المادة $FeO.Fe_2O_3$ مثلاً يكون على النحو:



وللأكاسيد الأخرى يوضع محل Fe^{+2} الفلز T^{+2} (Ni, Co, ..., Zn).

وحيث أن العزوم المغناطيسية في الشبيكتين متعاكسة في الاتجاه، فإن محصلة العزوم للجزيء الواحد هي عزوم الفلز الثنائي T^{+2} فقط، لأن نصف عزوم

الفلز الثلاثي يعاكس النصف الثاني وبذلك تُلغى مساهمة الفلز الثلاثي. وبما أن عدد وحدات العزوم للفلزات الثنائية معروفة

T :	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
μ :	$5\,\mu_B$	$4\,\mu_B$	$3\,\mu_B$	$2\,\mu_B$	$1\,\mu_B$	0

فإنا نتوقع نفس هذه القيم للأكاسيد المختلطة لهذه العناصر، ويمثل الجدول المرفق بعض هذه القيم:

الأكسيد	العزم المغناطيسي للجزيء الواحد		T_c (k)
	المتوقع	المُقاس	
$ZnO.Fe_2O_3$	0	0	–
$CuO.Fe_2O_3$	1	1.3	728
$NiO.Fe_2O_3$	2	2.3	858
$CoO.Fe_2O_3$	3	3.7	793
$FeO.Fe_2O_3$	4	4.1	858
$MnO.Fe_2O_3$	5	4.6	573

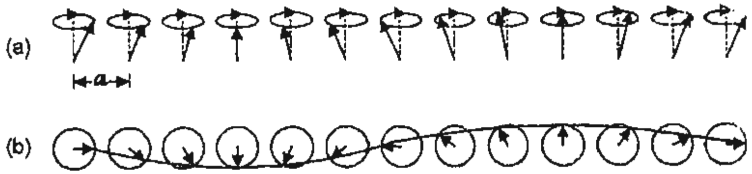
ويظهر التوافق التقريبي بين القيمة المقاسة تجريبيًا والمتوقعة. ويمكن أن يعزى الخلاف البسيط بينهما إلى وجود آثار للزخم الدوراني الذي افترضناه مطفئًا. ويطلق على هذه المواد أسم (ferrites) وهي تمتاز بخواص مغناطيسية عالية الجودة إضافة إلى مقاومة عالية للتيار الكهربائي مما يجعلها موادًا مثالية للتطبيقات في مجال الإلكترونيات ذات الترددات العالية.

8–9 الأمواج الاسبينيّة (*Spin Waves*)

إن الحالة الدنيا (الأدنى طاقةً) لنظام فرومغناطيسي هي الحالة التي تكون فيها جميع العزوم متوازية في اتجاه واحد (وليكن الاتجاه z) (والعزم المغناطيسي مرتبط مع الزخم الأسبيني، ولذا فإن جميع الزخوم متوازية أيضًا). وإذا كان النظام مؤلفًا من عدد N من العزوم مرتبة بشكل متواز على خط مستقيم، فإن التفاعل بينها يمثله هاملتونيون هيزنبرغ، أي:

$$H = -2J\sum_{i \neq j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \text{ .... } (8.82)$$

وفي الحالة الدنيا $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = S^2$ لأنهما متساويان ومتوازيان وتكون قيمة الطاقة للنظام في هذه الحالة تساوي $E_\circ = -2NJS^2$. ونسأل الآن ما هي الطاقة للحالة المستثارة (excited state)؟ وإذا نظرنا إلى الحالة التي ينعكس فيها اتجاه عزم واحد فقط من العزوم المتوازية، فإن الطاقة تزداد بمقدار ($8JS^2$). ولكن إذا جعلنا جميع العزوم تتشارك في هذا الانعكاس، أي يغير كل عزم من العزوم المتجاورة من اتجاهه بمقدار صغير جدًا بحيث يتوزع التغير الكلي على جميع العزوم وتكون قيمة الزخم الكلي الاسبيني للنظام (NS − 1)، فإنا نحصل على حالة مستثارة ذات طاقة أقل كثيرًا من طاقة الحالة التي ينعكس فيها اتجاه عزم واحد، أي أن الحالة المستثارة هي استثارة جماعية لكل العزوم. وتسمى هذه التغيرات (التذبذبات) في الاتجاهات النسبية للعزوم (بالنسبة لبعضها البعض) بالأمواج الاسبينية (أنظر الشكل 8.20). وهي تشبه في صورتها الفيزيائية التذبذبات في المواضع النسبية للذرات في الشبيكة البلورية (والمعروفة بالفونونات). ويطلق على الأمواج الاسبينية المكممة اسم الماغنونات (Magnons)، وهي وحدة الطاقة المكممة لهذه الأمواج الاسبينية (وتساوي هذه الوحدة $\hbar\omega$ حيث ω تردد الموجة).



الشكل (8.20): (a) تمثيل الأمواج الأسبينية في بعد واحد كما تظهر من الجانب.
(b) كما تظهر من فوق باتجاه z–.

وقبل أن نعالج حركة هذه الأمواج، ونجد طاقة هذه الماغنونات، لابد أن نتعرف على خصائص المؤثرات (Operators) للزخم الاسبيني $\vec{S}$. وتُمثل المركبات الثلاث لهذا الزخم بمصفوفات باولي

$$\left.\begin{aligned} & S^x = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S^y = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad S^z = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ & S^{\pm} = \left(S^x \pm iS^y\right) \quad S^+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}\right\} \quad \text{........ (8.83)}$$

أما الحالات الكمية لهذه المؤثرات S_z, S^2 فهي $|S, m_s\rangle$ حيث S العدد الكمي للزخم الكلي، m_s العدد الكمي للمركبة S_z، وتأخذ S_z القيم التالية $m_s = S, S-1, \ldots 0, \ldots -S$. وعليه فإن

$$\left.\begin{aligned} & S^2 |S, m_s\rangle = S(S+1)|S, m_s\rangle \\ & S_z |S, m_s\rangle = m_s |S, m_s\rangle \\ & S^{\pm}|S, m_s\rangle = \sqrt{(S \mp m_s)(S \pm m_s + 1)}\,|S, m_s \pm 1\rangle \end{aligned}\right\} \quad \text{.................. (8.84)}$$

ومن العلاقة الأخيرة فإن:

$$S^-|S, -S\rangle = 0 \quad ، \quad S^+|S, S\rangle = 0$$

$$S^-|S, S\rangle = |S, S-1\rangle \quad ، \quad S^+|S, S-1\rangle = |S, S\rangle$$

ونعود الآن إلى هاملتون التفاعل

$$H = -2J\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{Z} S_i^z S_j^z + \frac{1}{2}\left(S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+\right) \text{.................. (8.85)}$$

وبما أن لدينا عدد N من العزوم المتوازية، فإن الحالة الكمية الدنيا للنظام تساوي حاصل ضرب الحالات الفردية لكل عزم، أي:

$$\chi_\circ = \prod_i |S,S\rangle_i \text{ .... (8.86)}$$

حيث:

$$S_i^z |S,S\rangle_i = S|S,S\rangle_i$$

كما أن كلاً من $S_i^+ S_j^-$ ، $S_i^- S_j^+$ يعطي صفرًا:

$$\begin{pmatrix} S_i^+ S_j^- \chi_\circ = 0 \\ S_i^- S_j^+ \chi_\circ = 0 \end{pmatrix}$$

أي أن طاقة الحالة الدنيا تساوي:

$$H\chi_\circ = -2JS^2\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{Z} = -2JS^2 NZ \text{ .... (8.87)}$$

حيث Z عدد الذرات الأقرب للذرة i، والمجاورة لها.

أما الحالة الكمية المستثارة للنظام التي ينعكس فيها اتجاه العزم للذرة n مثلاً، فيمكن الحصول عليها من تأثير S_n^- على $\chi_\circ$ ، أي:

$$|\downarrow_n\rangle = S_n^- \chi_\circ = S_n^- \prod_i |S,S\rangle_i \text{ .... (8.88)}$$

ولكن هذه الحالة ليست إحدى الحالات الصحيحة للهاملتونيون، لأنه إذا أعملنا المؤثر $S_n^+ S_j^-$ (الموجود في الهاملتونيون) على هذه الحالة فإنا نحصل على حالة

مخالفة للحالة (8.88) إذ يصبح العزم معكوسًا فوق الذرة "j" بدلاً من الذرة "n"، وهي حالة تختلف عن الحالة التي كان فيها العزم المعكوس موجودًا فوق الذرة "n".

وحتى نحصل على حالة صحيحة للهاملتونيون نأخذ جمعًا خطيًا من هذه الحالات المشابهة للحالة (8.88) التي تمثل كل واحدة منها حالةً يكون فيها العزم المعكوس فوق ذرة من الذرات الأخرى المجاورة، أي:

$$\left|k\right\rangle=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{n}e^{ik\cdot r_n}\left|\downarrow_n\right\rangle \text{..................} (8.89)$$

وحتى نرى أن هذه الحالة (المؤلفة من جمع خطي) هي حالة صحيحة للهاملتونيون نؤثر عليها بالهاملتونيون:

$$H\left|k\right\rangle=\left[-JS^2NZ+JS\sum_{j}\left(1-e^{-ik\cdot r_j}\right)\right]\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{n}e^{ik\cdot r_n}\left|\downarrow_n\right\rangle \text{.......} (8.90)$$

وعليه فإن القيمة الصحيحة لطاقة الحالة $\left|k\right\rangle$ تساوي:

$$E=E_{\circ}+JS\sum_{j}\left(1-e^{-ik\cdot r_j}\right) \text{..................} (8.91a)$$

أي أن طاقة الإثارة لهذه الحالة (الطاقة الزائدة عن طاقة الحالة الدنيا) تساوي:

$$E\left(k\right)=E-E_{\circ}=JS\sum_{j}\left(1-e^{-k\cdot r_j}\right) \text{..................} (8.91b)$$

وعندما تكون k صغيرة، فإن:

$$E(k)\approx\frac{JS}{2}\sum_{j}\left(k.r_j\right)^2 \text{..................} (8.92)$$

حيث r_j هي المسافة بين الذرة "n" والذرات القريبة المجاورة.

وهنا علينا أن نلاحظ ما يلي بالنسبة للحالة $\left|k\right\rangle$:

1) هي مؤلفة من جمع خطي من حالات عديدة، كل حالة منها يقل فيها العزم الاسبيني بمقدار وحدة واحدة عن العزم الكلي في الحالة الدنيا، ولذا فإن العزم الاسبيني الكلي في الحالة $\left|k\right\rangle$ يساوي (NS – 1).

2) إن احتمال أن يكون العزم الاسبيني منقوصًا بمقدار وحدة واحدة في اي حالة من الحالات $\left|\downarrow_n\right\rangle$ يساوي $\left|\left\langle k \middle| \downarrow_n \right\rangle\right|^2$ وهذا يساوي $\frac{1}{N}$. أي أن العزم الواحد المنعكس ($\downarrow$) موزع باحتمالات متساوية على جميع الأيونات المغناطيسية.

3) وتُمثل الحالة $\left|k\right\rangle$ موجة اسبينية حيث يدور رأس العزم المغناطيسي في مسار دائري في المستوى (x – y)، وبحيث يعتمد فرق الطور بين رأس عزم ما ورأس العزم الذي يليه على قيمة k.

4) إن المركبة العمودية للعزم الاسبيني في المستوى (x – y) صغيرة، وهي تساوي تقريبًا $\left(\frac{2S}{N}\right)$. ولو عرّفنا هذه المركبة $S_{\perp}$ فإن:

$$S_{\perp}^{i} \cdot S_{\perp}^{j} = S_{x}^{i} S_{x}^{j} + S_{y}^{i} S_{y}^{j}$$

والقيمة المتوقعة لهذا المؤثر في الحالة $\left|k\right\rangle$ تساوي

$$\left\langle k \left| S_{\perp}^{i} \cdot S_{\perp}^{j} \right| k \right\rangle = \frac{2S}{N} \cos k \cdot r_{ij} \quad \text{.................. (8.93)}$$

(ويحتاج إيجاد هذه القيمة إلى حسابات طويلة نسبيًا)

ولو استخدمنا المعالجة شبه الكلاسيكية لوصف حركة الزخم الأسبيني لحصلنا على نفس النتيجة. وبيان ذلك أن العزم المغناطيسي μ يدور تحت تأثير المجال المغناطيسي حسب العلاقة التالية التي تربط بين معدل تغير الزخم الزاوي وعزم الدوران (torque)، أي:

$$\hbar \frac{dS}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

ولكن $\mu_i \approx S_i$ ، كما أن المجال المغناطيسي $B_i \approx \sum J_{ij} \langle S_j \rangle$ وبذلك فإن هذه العلاقة تصبح:

$$\hbar \frac{dS_i}{dt} = \sum_j J_{ij} \, S_i \times S_j \; \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.94)$$

وتكون المركبات الثلاث لهذه المعادلة هي:

$$\left.\begin{aligned} \hbar \frac{dS_i^x}{dt} &= \sum_j J_{ij} \left(S_i^y - S_j^y\right) S \\ \hbar \frac{dS_i^y}{dt} &= \sum_j J_{ij} \left(S_j^x - S_i^x\right) S \\ \hbar \frac{dS_i^z}{dt} &= \sum_j J_{ij} \left(S_i^x S_j^y - S_i^y S_j^x\right) \approx 0 \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.95)$$

(لأن S_i^x, S_i^y كميات صغيرة، أي $\langle S_x \rangle, \langle S_y \rangle << S$)

وبأفتراض الحلول الموجية

$$\left.\begin{aligned} S_i^x &= A\, e^{i(k \cdot r_i - \omega t)} \\ S_i^y &= B\, e^{i(k \cdot r_i - \omega t)} \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.96)$$

ثم التعويض في (8.95) نحصل على:

$$\left.\begin{aligned} -i\,\omega A\,\hbar &= \sum_j J_{ij} \left(1 - e^{ik \cdot r_{ij}}\right) SB \\ -i\,\omega B\,\hbar &= -\sum_j J_{ij} \left(1 - e^{ik \cdot r_{ij}}\right) SA \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.97)$$

وحل هاتين المعادلتين عندما نضع $\det.\| \; \| = 0$ هو:

$$\hbar\omega = S\sum_j J_{ij}\left(1-e^{ik\cdot r_{ij}}\right) \quad (8.98)$$

وهي نفس النتيجة السابقة (8.91b). وعليه فإن طاقة الموجة (عندما k صغيرة) تساوي:

$$\hbar\omega = JS\sum_j\left(1-e^{ik\cdot r_{ij}}\right)$$

وفي الشبائك المكعبة (cubic lattices)، إذا كان عدد الذرات الأقرب إلى الذرة "i" يساوي z فإن العلاقة السابقة تصبح:

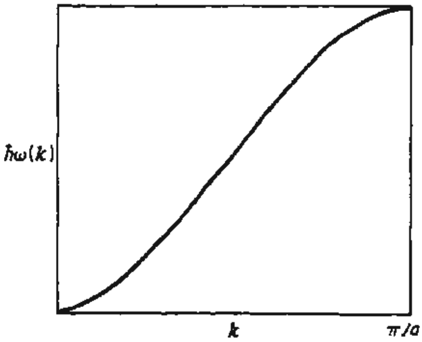
$$\hbar\omega = 2JS\left[z-\sum_j \cos k\cdot r_{ij}\right] \quad (8.99)$$

حيث يكون عدد المتجهات r_{ij} يساوي z، وهي جميعًا متساوية (أو تساوي "a" المسافة بين ذرتين متجاورتين). وكل زوجين في اتجاهين متضادين (a, −a). وعندما تكون ka << 1 فإن العلاقة السابقة تصبح:

$$\hbar\omega = \left(2JSa^2\right)k^2 = C\,k^2 \quad (8.100)$$

وهذه هي العلاقة المميزة (بين التردد ω والمتجه الموجي k) للأمواج الاسبينية (magnons) ويمثل الشكل (8.21) هذه العلاقة ضمن منطقة برلوان الأولى. وهي تختلف عن العلاقة التي تميز الفونونات (الاهتزازات البلورية)، إذ أن $\omega \propto k$ للفونونات عندما تكون k صغيرة.

ويمكن إيجاد الثابت C في المعادلة (8.100) من خلال تجارب حيود النيوترونات في المواد الفرومغناطيسية حيث يمكن قياس كل من طاقة الماغنون والمتجه الموجي له. ومن هذه التجارب وجد أن قيمة C تساوي $281\ \text{meV}\ \text{Å}^2$ للحديد، $500\ \text{meV}\ \text{Å}^2$ للكوبالت، $364\ \text{meV}\ \text{Å}^2$ للنيكل.



الشكل (8.21): طيف الأمواج الأسبينية لمادة فرومغناطيسية. لاحظ أن $\omega \sim k^2$.

إن تكميم طاقة هذه الأمواج الاسبينية يشبه ما تم عمله في تكميم طاقة الأمواج الكهرومغناطيسية (فوتونات)، وفي تكميم طاقة الأمواج الاهتزازية في البلورات (الفونونات). وعليه فإن الوحدة الكمية لطاقة الأمواج الاسبينية هي (الماغنونات)، وإذا كان عدد الماغنونات ضمن النمط الموجي يساوي (n_k)، فإن طاقة هذا النمط الموجي تساوي:

$$\epsilon_k = \left(n_k + \tfrac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (8.101)$$

حيث أوضحنا أن إثارة ماغنون واحد تعني إنعكاس اتجاه عزم اسبيني واحد.

وباستخدام أحصاء (بوز – اينشتين) – كما فعلنا في حالة الفونونات – فإن متوسط عدد الماغنونات المثارة عند درجة حرارة T يساوي:

$$n_k(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

ويكون العدد الكلي للماغنونات على مدى الترددات المختلفة يساوي:

$$\sum_k n_k(\omega) = \int_0^\infty D(\omega)\, n(\omega)\, d\omega \quad (8.102)$$

حيث $D(\omega)$ عدد الأنماط الموجية في المدى $\omega, \omega+d\omega$. وبما أن عدد الأنماط الموجية التي لها متجه موجي k يقع ضمن المدى $k, k+dk$ يساوي:

$$\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi k^2 dk$$

فإن $D(\omega)$ تساوي:

$$D(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi k^2\frac{dk}{d\omega}d\omega$$

وحيث أن:

$$\frac{d\omega}{dk}=2\left(\frac{2JSa^2}{\hbar}\right)^{1/2}\omega^{1/2}$$

فإن

$$D(\omega)=\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{\hbar}{2JSa^2}\right)^{3/2}\omega^{1/2} \quad \text{.................. (8.103)}$$

وبالتعويض في المعادلة (8.102) فإن عدد الماغنونات في وحدة الحجوم يساوي

$$\left.\begin{aligned}\sum n_k &=\frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{\hbar}{2JSa^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty\frac{\omega^{1/2}d\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\\ &=\frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{k_BT}{2JSa^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty\frac{x^{1/2}dx}{e^x-1}\end{aligned}\right\} \text{.................. (8.104)}$$

حيث عوضنا:

$$x=\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)$$

ويمكن إيجاد قيمة التكامل من الجداول المعروفة وهي تساوي $(0.0587)(4\pi^2)$. وبما أن عدد الذرات في وحدة الحجوم N تساوي $\frac{P}{a^3}$ حيث P عدد الذرات في الخلية الأولية الواحدة وهي تساوي 1 (sc)، 2 (bcc)، 4 (fcc)، فإن:

$$\sum n_k = \left(\frac{k_B T}{2JS}\right)^{3/2} \cdot \frac{0.0587N}{P}$$

وحيث أن المقدار $\frac{\sum n_k}{NS}$ يمثل التغير النسبي في مجموع العزوم المتوازية في وحدة الحجوم، فهو يمثل مقدار التغير النسبي في شدة التمغنط، أي:

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = \frac{0.0587}{SP}\left(\frac{k_B T}{2JS}\right)^{3/2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.105)$$

أي أن مقدار الفرق بين التمغنط عند درجة حرارة T، والتمغنط عند درجة الصفر $\Delta M = M(T) - M(0)$ يتناسب مع $T^{3/2}$ وذلك عند الدرجات المنخفضة. وتسمى هذه النتيجة بقانون بلوخ ($T^{3/2}$) وهي تتفق مع القياسات التجريبية. وتختلف مع النتيجة (8.48) التي حصلنا عليها من خلال فرض فايس وبدون أمواج اسبينية.

ومن النتائج الأخرى لنظرية الأمواج الاسبينية أن الطاقة الداخلية المغناطيسية للنظام تساوي:

$$\left.\begin{aligned}\langle E \rangle &= \int D(\omega) n(\omega) \hbar\omega d\omega \\ &\approx \int \frac{\omega^{3/2} d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \approx \mid T^{5/2}\end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.106)$$

مما يعني أن مساهمة الماغنونات في الحرارة النوعية للمادة الفرومغناطيسية تساوي: $C_v \approx T^{3/2}$ وهو ما تؤيده التجارب العملية.

كذلك فإن الأمواج الاسبينية موجودة في المواد الفرومغناطيسية – الضدية (antiferromagnetic)، ولكن معالجتها أكثر تعقيدًا مما هي في المواد الفرومغناطيسية. وتبين الحسابات بأن طيف الماغنونات في المواد الفرومغناطيسية – الضدية يكون على النحو $\hbar\omega = Ak$ حيث A ثابت، أي أن العلاقة خطية بين ω, k عندما k صغيرة.

لقد أوضحنا في هذا البند بأن نظرية الأمواج الاسبينية (الماغنونات) تصف بشكل جيد الحالات المستثارة للنظام الفرومغناطيسي وتتفق كثير من نتائجها مع القياسات التجريبية وذلك عند درجات الحرارة المنخفضة. ولكن هذا الاتفاق يضعف عند درجات حرارة أعلى لأن عدد الأمواج الاسبينية يزداد، كما تتولد أمواج اسبينية من رتب أعلى يكون فيها عدد العزوم المنعكسة أكثر من واحد، ويؤدي كل ذلك إلى تفاعل فيما بينها وإلى إلغاء استقلال الماغنونات عن بعضها البعض. وتحتاج هذه التفاعلات إلى حسابات طويلة ومعقدة لن نتابعها ضمن معالجتنا البسيطة.

10–8 فرومغناطيسيه الالكترونات الحرة في الفلزات أو الفرومغناطسيه الشريطية (*Band ferromagnetism*)

لقد استخدمنا هاملتونيون هيزنبرغ لوصف التفاعل التبادلي بين العزوم المغناطسيه (الزخوم الاسبينيه) المتجاورة. وكل عزم موجودٌ فوق ذرة من الذرات المرتبه في مواضع محددة هي نقاط الشبكيه البلوريه. وعزم الذرة الواحدة هو محصلة عزوم الالكترونات الموجودة في المستوى الذري الاخير المملوء جزئيًا بالالكترونات، وهذه الالكترونات تشغل حالات معينه في المستوى الذري، كما أن عزم الذرة مرتبط بها وهي في موضعها المحدد؛ فالتفاعل إذن هو تفاعل بين عزوم محددة المواقع (localized). وإذا كانت هذه الصورة تنطبق على المواد العازلة والفلزات الأرضية النادرة، فماذا تكون صورة التفاعل للفلزات الفرومغناطسيه مثل

Ni, Fe, Co التي تشتمل على الكترونات حرة لا ترتبط مع مستويات ذريه لذرة بعينها ولكنها تتحرك بحريه داخل البلورة كلها. وحسب النظرية الكميه للفلزات فأن الدوال الموجية لهذه الالكترونات الحرة هي دوال بلوخ المعروفة، كما أن طيف الطاقة لهذه الالكترونات يتألف من شرائط طاقيه (energy bands) تفصلها فجوات طاقية، وقد تتداخل هذه الشرائط. وتشغل هذه الالكترونات شبه – الحرة الشريط الطاقي الاخير بشكل جزئي وهي تتجول فوق الذرات في البلورة، ولا تتفق صورتها هذه مع صورة العزوم المحددة المواقع. ومن الحقائق التجريبية التي تؤيد نموذج الفرومغناطيسيه الشريطيه (وجود الالكترونات في شريط طاقي) أن العزم المغناطيسي للذرة الواحدة لا يساوي عدداً صحيحا من μ_B. فالعزم المغناطيسي لذرة الحديد يساوي $2.2\mu_B$ ، ولذرة الكوبالت $1.5\mu_B$ ، ولذرة النيكل $0.6\mu_B$. كما أن إضافة النحاس إلى النيكل مثلاً يخفض قيمة العزم بنسبة تركيز النحاس، وذلك لأن الالكترونات الموجودة في الشريط 4s في النحاس تهبط إلى الشريط 3d في النيكل مما يؤدي إلى نقص في محصلة العزوم ضمن المستوى 3d.

في ضوء ما تقدم فإن معالجة الظاهرة الفرومغناطيسية في الفلزات تتطلب معالجة كيفية ظهور الحالة الفرومغناطيسية بين الالكترونات الحرة التي تنتشر داخل البلورة وتوصف بدوال بلوخ الموجية. وتسمى هذه المعالجة "الفرومغناطيسية الجماعية للالكترونات"، وتسمى أيضًا "الفرومغناطيسية الشريطية" نظرًا لوجود الالكترونات في حالات ضمن شرائط الطاقة.

ونبدأ بإلكترونين أثنين (i, j) من مجموعة الالكترونات الحرة، ونجد الدالة الموجيه للزوج (i, j). فإذا كان الزخمان الاسبينيان لهما متوازيين في نفس الاتجاه، كانت الدالة الموجية الفضائية ($\psi_{ij}\left(r_1, r_2\right)$) غير متماثله، أي:

$$\left.\begin{aligned}\psi_{ij} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{V}\left(e^{ik_i\cdot r_i}e^{ik_j\cdot r_j} - e^{ik_i\cdot r_j}e^{ik_j\cdot r_i}\right)\\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{V}e^{\left(ik_i\cdot r_i + ik_j\cdot r_j\right)}\left[1 - e^{-i\left(k_i - k_j\right)\left(r_i - r_j\right)}\right]\end{aligned}\right\} \qquad (8.107)$$

وعليه فإن احتمال وجود الإلكترون "i" في الحجم d^3r_i، والإلكترون "j" في الحجم d^3r_j هو

$$\left|\psi_{ij}\right|^2 d^3r_i\, d^3r_j = \frac{1}{V^2}\left[1 - \cos\left(k_i - k_j\right)\cdot\left(r_i - r_j\right)\right]d^3r_i\, d^3r_j \qquad (8.108)$$

وتشتمل هذه العلاقة على الملامح الأساسية التالية:

- إن احتمال وجود الكترونين لهما زخمان متوازيان في مكان واحد يساوي صفرًا.

- ونتيجة لذلك عندما يكون الزخم (i) في الاتجاه ↑ ، فإن جميع الالكترونات المتفقه مع "i" في اتجاه الزخم ↑ لا يمكن أن تحجب الإلكترون "i" عن الجهد الكولومي لنُوى الأيونات مما يؤدي إلى تخفيض طاقة الالكترون "i". ويزداد هذا التخفيض كلما زادت النسبه المئويه للالكترونات ذوات الزخم المتشابه (↑).

- ولو كان عدد الالكترونات ذوات الزخم المشابه يساوي $n_\uparrow$ وجعلنا المسافة بين الإلكترون i والإلكترون الثاني j تساوي $r_i - r_j = r$ فإن احتمال وجود الالكترون الثاني j على مسافة "r" من الإلكترون "i" يساوي:

$$P_{\uparrow\uparrow}(r)d\bar{r} = n_\uparrow\, dr\left\langle\left(1 - \cos\left(k_i - k_j\right)\cdot r\right)\right\rangle$$

ولو أجرينا التكامل فوق سطح فيرمي للمقدار $\left\langle\left(1 - \cos\left(k_i - k_j\right)\cdot r\right)\right\rangle$ ثم عوضنا $n_\uparrow = \frac{n}{2}$ حيث n العدد الكلي للإلكترونات في وحدة الحجوم لوجدنا أن

كثافة الالكترونات ذوات الزخم المشابه حول الالكترون "i" وهي تساوي $\rho(r)=P_{\uparrow\uparrow}$ ، أنها قليلة جداً بالقرب من r = 0 وتزداد تدريجيًا مع زيادة المقدار $(k_F r)$. وهذا يعني وجود تجويف حول الالكترون "i" لا يتعدى حجمه $(1-2A^{\circ})$ مما يفيد بأن التفاعل التبادلي بين الالكترونات الحرة ذوات الزخوم المتشابهة (↑) تفاعل موجب (J > 0). وهو موجود فقط بين الزخوم الاسبينيه ذات الاتجاه الواحد .

وسنحاول فيما يلي أن نجد الشرط الفيزيائي المناسب لظهور الفرومغناطيسيه بين الالكترونات الحرة. وإذا كانت الالكترونات في شريط طاقي غير مملوء تمامًا بالالكترونات فإن طاقة الإلكترون الواحد ضمن هذا الشريط E (k) تعتمد على المتجه الموجي k. وعندما نأخذ التفاعل التبادلي بين عزوم الالكترونات بالاعتبار، فإن طاقة هذه الالكترونات تصبح على النحو

$$\left.\begin{aligned} E_{\uparrow}(k) &= E(k) - \frac{I\,n_{\uparrow}}{N} \\ E_{\downarrow}(k) &= E(k) - \frac{I\,n_{\downarrow}}{N} \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.109)$$

حيث $n_{\uparrow}$ يمثل عدد الالكترونات ذوات الزخم الفوقي ↑.

$n_{\downarrow}$ يمثل عدد الالكترونات ذوات الزخم التحتي ↓

N يمثل عدد المواضع في الشبيكة، أو عدد الذرات.

وبالتالي فأن $\frac{n_{\uparrow}}{N}$ يمثل متوسط عدد الالكترونات (↑) في الموضع الواحد (فوق الذرة الواحدة). ويمثل المقدار (I) طاقة التفاعل، ويسمى ثابت ستونر (Stoner) نسبة إلى صاحب هذا النموذج في وصف فرومغناطيسية الالكترونات الحرة. ولو عرفنا زيادة الزخم الفوقي عن الزخم التحتي في الموضع الواحد على النحو:

$$R = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{N} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.110)$$

فإن هذه الكمية R هي شدة التمغنط M بعد أن تُضرب بالمقدار ($\frac{N}{V}\mu_B$).

وحتى نجعل المعادلات بسيطه نطرح المقدار الثابت $\frac{I\left(n_\uparrow+n_\downarrow\right)}{2N}$ من المعادلات (8.109) فنحصل على:

$$\left.\begin{aligned} E_\uparrow(k)&=\bar{E}(k)-\frac{IR}{2}\\ E_\downarrow(k)&=\bar{E}(k)+\frac{IR}{2}\end{aligned}\right\}\dots\dots\dots\dots\dots\dots (8.111)$$

حيث:

$$\bar{E}(k)=E(k)-\frac{I\left(n_\uparrow+n_\downarrow\right)}{2N}\quad.$$

أي أن الشريط الطاقي ينفصل إلى جزئين: جزء لالكترونات الزخم الفوقي، وآخر لالكترونات الزخم التحتي. ويعتمد مقدار الانفصال على الكمية R، أي على نسبة الاشغال النسبي للجزئين. ويمكن إيجاد هذا الإشغال باستخدام إحصاء فيرمي – ديراك. وحيث أن:

$$n_\uparrow=f\left(E_\uparrow(k)\right)=\frac{1}{e^{\left(E(k)-\frac{IR}{2}-E_F\right)/k_BT}+1}$$

كما أن هناك علاقة مماثله للعدد $n_\downarrow$. وعليه فإن الكمية R تساوي:

$$R=\frac{1}{N}\sum_k\frac{1}{e^{\left(\bar{E}(k)-\frac{IR}{2}-E_F\right)/k_BT}+1}-\frac{1}{e^{\left(\bar{E}(k)+\frac{IR}{2}-E_F\right)/k_BT}+1}\cdots\ (8.112)$$

ونحصل من هذه العلاقه على حل مقبول (لا يساوي صفرًا) للكمية R تحت شروط سنجدها، مما يعني وجود تمغنط M داخل المادة رغم عدم وجود مجال مغناطيسي خارجي، أي وجود الفرومغناطيسية.

وللسير في إيجاد الحل نستعين بالعلاقة:

$$f\left(x-\frac{\Delta x}{2}\right)-f\left(x+\frac{\Delta x}{2}\right)=-f'\Delta x-\frac{2}{3!}\left(\frac{\Delta x}{2}\right)^3 f'''$$

وبناء على ذلك فإن العلاقة السابقة تصبح:

$$R=-\frac{1}{N}\sum_k\frac{\partial f}{\partial\bar{E}(k)}\cdot IR-\frac{1}{24}\frac{1}{N}\frac{\partial^3 f}{\partial^3\bar{E}(k)}(I\,R)^3 \text{ .... } (8.113)$$

وبما أن المشتق الأول لدالة فيرمي سالب. والمشتق الثالث موجب فإن

$$\left(-1-\frac{I}{N}\sum\frac{\partial f}{\partial\bar{E}(k)}\right)R>0$$

وحتى تكون R موجبه (ظهور الفرومغناطيسية) فإن

$$\left(-1-\frac{I}{N}\sum_k\frac{\partial f}{\partial\bar{E}(k)}\right)>0 \text{ .... } (8.114)$$

ويأخذ المشتق الأول لدالة فيرمي قيمته العظمى عندما $T\to 0$ (وتكون دالة فيرمي داله درجيه) ويكون هذا المشتق عند ذلك $-\frac{\partial f}{\partial\bar{E}}=\delta\left(\bar{E}-E_F\right)$ ، وبالتالي فإن:

$$\left.\begin{aligned}-\frac{1}{N}\sum_k\frac{\partial f}{\partial\bar{E}}&=\frac{V}{(2\pi)^3N}\int d^3k\,\frac{\partial f}{\partial\bar{E}}\\&=\frac{V}{(2\pi)^3N}\int d^3k\,\delta\left(\bar{E}-E_F\right)\\&=\frac{1}{2}\frac{V}{N}D\left(E_F\right)\end{aligned}\right\}\text{ .... } (8.115)$$

قد أدخلنا ($\frac{1}{2}$) على النتيجة لأن التكامل فوق جزء واحد من الشريط الطاقي لنوع واحد من الالكترونات (↑ أو ↓). والمقدار $D(E_F)$ هو كثافة الحالات

للالكترونات بالقرب من مستوى فيرمي. وعليه فإننا نعرف كثافة الحالات للذرة الواحدة ولنوع واحد من الزخم ($\uparrow$ أو $\downarrow$) على النحو

$$\overline{D}(\epsilon_F)=\frac{V}{2N}D(E_F)\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (8.116)$$

وبالتعويض في المعادلة (8.114) نحصل على الشرط اللازم لظهور الفرومغناطيسية في نظام مؤلف من إلكترونات حرة كما في الفلزات:

$$-1+I\overline{D}(E_F)>0$$

أو:

$$I\overline{D}(E_F)>1\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (8.117)$$

ويسمى هذا الشرط "شرط ستونر" للحصول على الفرومغناطيسية في الفلزات. وهو يمثل خلاصة مختصرة وواضحة لهذا النموذج. وتظهر هذه الفرومغناطيسية في بعض سبائك الفلزات؛ ونظرًا لارتباطها مع الإلكترونات الحرة التي تتحرك داخل جسم البلورة، فقد أطلق عليها أسم "الفرومغناطيسية الجوالة Itinerant Ferromagnetism" وهي فرومغناطيسية ضعيفة نسبيًا، وقيمة التمغنط لها أقل كثيرًا من قيمة التمغنط في نموذج فايس.

ويتضح من هذا النموذج أن الفرومغناطيسية الشريطية قد لا تحصل حتى لو كانت درجة الحرارة منخفضة جدًا ($T\rightarrow 0$) إذا كان الشريط الطاقي واسعًا بحيث تكون $D(E_F)$ صغيرة، أي أن عرض الشريط الطاقي يجب أن يكون ضيقًا (أضيق من حد معين) حتى يتحقق الشريط السابق.

كما أن التمغنط الذاتي في هذا النموذج يعتمد على شكل الشريط الطاقي، ويتغير العزم المغناطيسي للذرة الواحدة (عدد الماغنونات) حسب تغير الظروف الفيزيائية.

ومن خصائص هذا النموذج أيضًا أن التمغنط الذاتي فيه أقل مما هو عليه في نموذج فايس (للعزوم المحددة المواقع) لأن الطاقة الحركية للإلكترونات تؤثر على تخفيض قيمته. وعليه فإن درجة حرارة كيوري (T_c) للمواد في هذا النموذج (الفرومغناطيسية الشريطية) أقل مما هي في نموذج فايس.

وتتراوح قيمة ثابت ستونر ما بين $I \approx 0.4 - 0.6\,eV$ ، مما يعني أن كثافة الحالات للذرة الواحدة يجب أن تزيد عن 1.60 تقريبًا ، ويتوفر هذا الشرط في الشريط 3d للعناصر الانتقالية ، وهو شريط ضيق نسبيًا. ولكن هذا الشرط لا يتحقق لعناصر المجموعة 4d بسبب انخفاض قيمه كل من I ,$\overline{D}(\epsilon_F)$.

وفي جميع الأحوال فإن هذا التفاعل التبادلي (I) بين الإلكترونات الحرة يؤدي إلى ارتفاع ملحوظ لقيمة القابلية المغناطيسية للغاز الإلكتروني الحر. ولو وضعت المادة تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي فإن طاقة إضافية $\pm\mu_B H$ يجب إضافتها إلى المعادلة (8.111)، وبالتالي فإن المعادلة (8.113) تصبح:

$$R = -\frac{1}{N}\sum_k \frac{\partial f}{\partial \overline{E}(k)}\left(IR + 2\mu_B H\right) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(8.118)}$$

$$R = \overline{D}(E_F)\left(IR + 2\mu_B H\right) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (-8.118)$$

وحيث أن شدة التمغنط M تساوي $M = \frac{N}{V}\mu_B R$ فإن نحصل من العلاقة السابقة على:

$$\frac{N}{V}\mu_B R = M = \overline{D}\left(E_F\right)\left(IM + 2\mu_B^2 \frac{N}{V} H\right)$$

وبالتالي فإن

$$M = 2\mu_B^2 \frac{N}{V}.\frac{\overline{D}(\epsilon_F)}{1 - I\overline{D}(\epsilon_F)} H \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(8.119)}$$

وبالتالي نجد أن القابلية المغناطيسية تساوي

$$\chi = \frac{\chi_{\circ}}{1 - I\overline{D}(E_F)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.120)$$

حيث $\chi_{\circ} = 2\mu_B^2 . \frac{N}{V}\overline{D}(E_F)$ وهي القابلية المغناطيسية للإلكترونات الحرة دون تفاعل بينها (العلاقة 8.32) – قابلية باولي – وقد وجد بالتجربة أن النسبة $\frac{\chi}{\chi_{\circ}}$ تتراوح ما بين $(6 \rightarrow 4)$، ولكن القابلية المغناطيسية للإلكترونات الحرة تبقى صغيرة $\chi << 1$.

وللمواد الفرومغناطيسية فإن اقتراب $I\overline{D}(E_F)$ من الواحد يجعل χ كبيرة جدًا، مما يعني بداية التحول إلى الحالة الفرومغناطيسية. أي أن الشرط $I\overline{D}(E_F) = 1$ هو الذي يحدد بداية التحول إلى الحالة الفرومغناطيسية. ولكن المواد التي تكون فيها $I\overline{D}(E_F)$ دائمًا أقل من الواحد لا يحصل فيها تحول، ولكن ترتفع فيها قيمة χ فقط.

ومن ميزات هذا النموذج للفرومغناطيسية الشريطية أنه يقدم تفسيرًا جيدًا لما هو معروف تجريبيًا بأن متوسط العزم المغناطيسي للذرة الواحدة ليس عددًا صحيحًا من μ_B. ومع أن عدد الإلكترونات الملحق بالذرة الواحدة هو عدد صحيح، إلا أن إلكترونات التكافؤ تتوزع على شكل أعداد غير صحيحة على شرائط الطاقة المختلفة. ففي فلز النيكل مثلاً ينفصل الشريط 3d إلى نصفين: يشتمل النصف الأول على الإلكترونات ذات العزم الفوقي ($\uparrow$)، والنصف الثاني على الإلكترونات ($\downarrow$). وتحت تأثير التمغنط الذاتي ينزاح النصف الأول بمقدار $-\mu_B M$ إلى الأسفل والثاني بمقدار $+\mu_B M$ إلى الأعلى.. وتؤدي هذه الإزاحة إلى أن يكون النصف الأول مملوءًا بالإلكترونات (أي خمسة إلكترونات)، بينما يشتمل النصف الثاني على (4.4) إلكترونات. وعليه فإن محصلة العزم المغناطيسي للذرة الواحدة تساوي $0.6\mu_B$،

وهي القيمة المشاهدة تجريبيًا. وهنا يجب التنويه بأن العزم المغناطيسي للذرة هو القيمة المتوسطة له؛ وذلك لأن الشريط الطاقي يخص جميع الإلكترونات في البلورة كما أن التمغنط يكون في كامل البلورة. أي أن شدة التمغنط ومتوسط العزم الذري مرتبطان معًا في هذا النموذج.

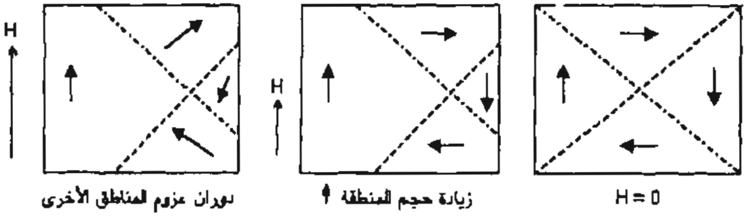
وفي الفلزات الأرضية النادرة مثل (Gd, Tb, ...) فإن العزوم المغناطيسية للذرات تنشأ عن الإلكترونات الموجودة في المستوى 4f المملوء جزئيًا. وفي فلز الجادالينيوم (Gd) مثلاً فإن المستوى 4f مملوء إلى النصف بالإلكترونات (سبعة إلكترونات)، وعليه فإننا نتوقع أن يكون عزم الذرة الواحدة يساوي $7\mu_B$ ، ولكن المشاهد تجريبيًا هو $7.63\mu_B$. وهنا نسأل من أين جاء الفرق، وكيف تتفاعل عزوم الذرات المتجاورة لإيجاد الحالة الفرومغناطيسية؟

من المعروف أن الإلكترونات في المستوى 4f في ذرة ما محجوبة عن مثيلاتها في ذرة مجاورة وذلك لأن المستوى 4f محاط بالإلكترونات في المستويات $5s^2\ 5p^6\ 5d^1\ 6s^2$ مما يجعل التفاعل المباشر بين الإلكترونات في المستويين 4f في ذرتين متجاورتين غير ممكن. ولذا فإن التفاعل بين عزوم الذرات في هذه الفلزات هو تفاعل غير مباشر يتم بواسطة إلكترونات التوصيل الحرة ($5d^1\ 6s^2$)، إذ تتأثر هذه الإلكترونات الحرة بالعزوم الموجودة في المستوى 4f فتكتسب استقطابًا مغناطيسيًا يؤدي إلى عزم مغناطيسي لها مقداره $0.6\mu_B$ للذرة الواحدة، وبذلك يزداد متوسط العزم للذرة الواحدة إلى $7.63\mu_B$. وحيث أن هذه الإلكترونات الحرة تنتشر داخل البلورة وتشغل الحالات الكمية داخل شريط الطاقة فإن عزمها المغناطيسي المكتسب يساهم في ترتيب العزوم في المستويات 4f في الذرات الأخرى المختلفة، أي أنها تلعب دور الوسيط في نقل التفاعل بين عزوم الذرات (بين عزم الإلكترونات 4f في ذرة ما والعزوم المناظرة في ذرات أخرى).

11–8 المناطق المغناطيسية Magnetic Domains

إذا تناولت قطعة من الحديد العادي لرأيت بأنها ليست ممغنطة مع أن درجة حرارة الغرفة أقل كثيرًا من درجة كيوري T_c للحديد ($T_c \sim 1000K$). ولكن هذه القطعة تنجذب بسهولة تحت تأثير مجال مغناطيسي، بل وتكتسب تمغنطًا ذاتيًا بسبب هذا المجال. ويلاحظ هذا السلوك سواء كانت قطعة الحديد بلورة واحدة أو عديدة البلورات (Polycrystalline).

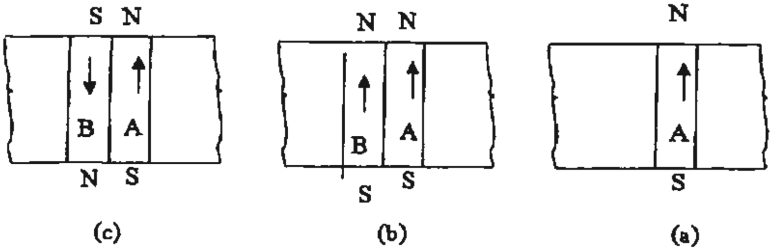
وقد توصل العلماء إلى تفسير هذه الظاهرة بأن افترضوا أن العينة الحديدية مقسمة إلى أجزاء صغيرة تسمى المناطق المغناطيسية (Domains)، تكون العزوم المغناطيسية في كل منطقة منها مرتبة في اتجاه واحد محدثه تمغنطًا ذاتيًا في هذا الإتجاه، ولكن اتجاهات التمغنط الذاتي في المناطق المختلفة ليست متوازية بحيث تكون محصلة التمغنط الكلي في العينة تساوي صفرًا (انظر الشكل 8.22).



الشكل (8.22)

فإذا ما وضعت العينة تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي تبدأ محصلة التمغنط الكلي في العينة بالإزدياد تدريجيًا مع زيادة شدة المجال الخارجي حتى الوصول إلى الإشباع. ويعزى هذا الإزدياد التدريجي في مقدار التمغنط الكلي إلى عمليتين مستقلتين: وتتمثل الأولى في زيادة حجم المناطق التي يكون اتجاه التمغنط فيها قريبًا من اتجاه المجال الخارجي على حساب المناطق الأخرى ذوات الإتجاهات

غير القريبة من اتجاه المجال، أما العملية الثانية فتتمثل في دوران اتجاهات التمغنط في المناطق نحو اتجاه المجال الخارجي. وتحصل العملية الأولى عندما يكون المجال ضعيفًا، بينما تحصل العملية الثانية عندما يصبح المجال قويًا (انظر الشكل 8.22)

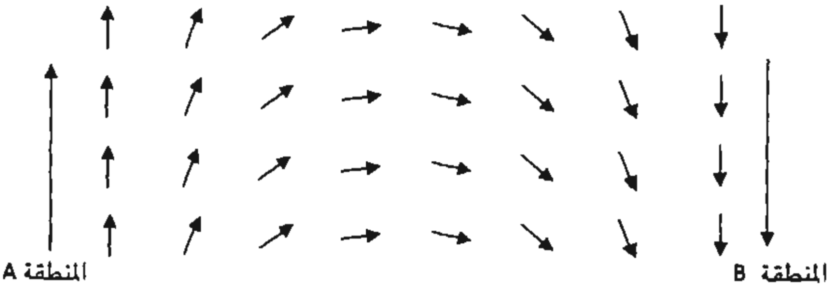


الشكل (8.23)

ونسأل الآن: كيف تتكون هذه المناطق المغناطيسية داخل المادة الفرومغناطيسية مع غياب المجال المغناطيسي الخارجي؟ وللإجابة نتصور منطقة معينة (A) داخل العينة الفرومغناطيسية. فإذا كانت العزوم داخل المنطقة A مصطفة في اتجاه واحد بسبب التفاعل التبادلي بينها فإن تمغنطًا ذاتيًا ينشأ داخل A في الإتجاه المبين (23a). ولو كانت العزوم في المنطقة B المجاورة للمنطقة A مصطفة في نفس إتجاه العزوم في A لكان لدينا قضيبان مغناطيسيان متلاصقان معًا وبحيث تكون الأقطاب المغناطيسية المتشابهة متجاورة (NN, SS). ولكن هذه الحالة ليست مستقرة لأن الطاقة المغناطيسية لهذا الوضع تكون أعظم ما يمكن. أما الوضع المستقر (الأقل طاقة) فهو المبين في الشكل 23c ، وهو الوضع الذي يكون فيه اتجاه التمغنط في المنطقة B معاكسًا لإتجاه التمغنط في المنطقة A. وقد وجد عمليًا وبالحساب بأن انعكاس اتجاه التمغنط في المنطقة B يبدأ عندما يصل حجم المنطقة A إلى قيمة حرجه يصبح بعدها التفاعل التبادلي بين العزوم ضعيفًا مما يجعل اصطفاف العزوم في المنطقة B في نفس إتجاه العزوم في المنطقة A غير ممكن.

وسبب ذلك أن أثر التفاعل التبادلي (J) قصير المدى، فهو لا يمتد لمسافة أكبر من بضعة مرات من المسافة بين ذرة وأخرى مجاورة يصبح بعدها غير فعال. وعندئذ يسود تأثير التفاعل الثنائي المغناطيسي بين العزوم (أطول من مدى J) ويبدأ اتجاه التمغنط في المنطقة B بالتحول في اتجاه معاكس للتمغنط في المنطقة A. وبذلك نرى بأن الحجم الحرج للمنطقة المغناطيسية ذات التمغنط الذاتي الواحد يعتمد على عدة عوامل أهمها التفاوت في القوة بين التفاعل التبادلي والتفاعل المغناطيسي الثنائي إلى الحد الذي يضعف عنده الأول ويطغى الثاني. وفي جميع الأحوال فإن هذا الحجم الحرج لا يزيد عن بضعة ميكرومترات ($meters \sim 10^{-6}$).

إن التغير في اتجاه التمغنط في منطقة مغناطيسية بالنسبة لمنطقة أخرى مجاورة لا يتم بشكل فجائي، ولكن المناطق المتجاورة تكون مفصولة عن بعضها بطبقة صغيرة (layer) تشتمل على مئات من الذرات يتحول خلالها اتجاه العزوم بشكل تدريجي من اتجاه التمغنط في المنطقة الأولى إلى اتجاه التمغنط في المنطقة الثانية المجاورة. انظر الشكل (8.24). وتسمى هذه الطبقة الفاصلة بين المنطقتين بالجدار الفاصل (أو جدار بلوخ)



الشكل (8.24): الجدار الفاصل (جدار بلوخ)

وهذا التغير التدريجي في اتجاه العزوم ضمن الجدار الفاصل ضروري لخفض طاقة التبادل بين هذه العزوم؛ فلو كان التغير فجائيًا في اتجاه العزوم بين المنطقتين لحصلت زيادة مقدارها $4JS^2$ في الطاقة التبادلية بين عزمين متجاورين في الطبقة الفاصلة (باستخدام هاملتونيون هيزنبرغ). ولكن هذه الزيادة في الطاقة التبادلية تنخفض بشكل ملموس إذا توزع هذا التغير في الإتجاه (بمقدار $180°$) تدريجيًا فوق عدد كبير من هذه العزوم وليكن هذا العدد يساوي "n"، وبذلك يختلف اتجاه كل عزم من هذه العزوم عن اتجاه العزم المجاور بزاوية مقدارها $\left(\frac{\pi}{n}\right)$، وتكون الطاقة التبادلة بين أي زوجين من هذه العزوم تساوي $-2JS^2\cos\frac{\pi}{n}$، وعليه فإن الزيادة في طاقة هذين الزوجين ضمن الطبقة الفاصلة تساوي

$$\begin{aligned}\Delta E_{ex} &= -2JS^2\cos\frac{\pi}{n}-\left(-2JS^2\right)\\ &= 2JS^2\left[1-\cos\frac{\pi}{n}\right]\\ &= 4JS^2\sin^2\frac{\pi}{2n}\end{aligned}$$

وباعتبار أن $\frac{\pi}{n}$ زاوية صغيرة فإن هذه الطاقة للزوجين تساوي:

$$\Delta E_{ex} = \frac{JS^2\pi^2}{n^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.121)$$

وفي خط متصل من الذرات يوجد عدد n من الأزواج، وتكون طاقة العزوم في الطبقة الفاصلة:

$$n\Delta E_{ex} = \frac{JS^2\pi^2}{n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8.122)$$

وهذه طاقة أقل كثيرًا (بنسبة $\frac{\pi^2}{n}$) من طاقة التغير الفجائي.

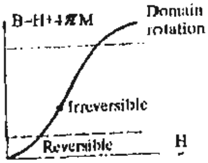
ويظهر من هذه العلاقة بأن سمك الجدار الفاصل قد يمتد مسافة كبيرة مع زيادة n. والحقيقة أن سمك هذا الجدار لا يتجاوز في جميع الحالات حوالي 300 ذرة ($\approx 1000A^{\circ}$). وسبب ذلك أن هناك نوعًا من الطاقة المغناطيسية تسمى الطاقة غير المتناسقة (anisotropy energy) تعتمد قيمتها على اتجاه العزوم بالنسبة لمحاور البلورة أي تختلف قيمتها مع تغير الزاوية التي يصنعها العزم المغناطيسي مع المحور الرئيسي السهل في البلورة؛ إذ يوجد في جميع البلورات الفرومغناطيسية محور معين يكون التمغنط في اتجاهه سهلاً ويسمى بالإتجاه السهل (easy direction)، وهذا الإتجاه في الحديد هو [100] بينما في الكوبالت [111]. وتزداد هذه الطاقة مع زيادة انحراف العزوم المغناطيسية عن الإتجاه السهل. وحيث أن العزوم ضمن الجدار الفاصل يتغير اتجاهها بشكل تدريجي فإن هذه الطاقة غير المتناسقة لخط متصل من العزوم المتجاورة تزداد قيمتها تدريجيًا حتى تفوق النقصان التدريجي للطاقة التبادلية (معادلة 8.122) مع زيادة عدد العزوم n. وعليه فإن عدد العزوم n ضمن الجدار الفاصل (وبالتالي سمك الجدار) يتحدد عند التوازن بين الطاقة التبادلية والطاقة غير المتناسقة لهذه العزوم.

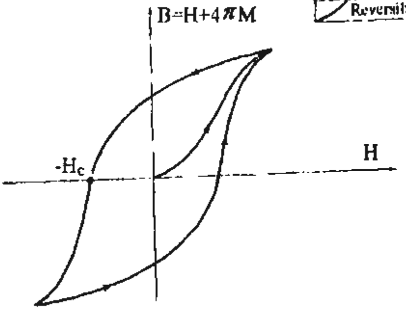
8-11-1 منحنى التمغنط في المواد الفرومغناطيسية (منحنى التخلف) (*Hysteresis Curve*)

عندما نأخذ قطعة من الحديد غير الممغنط (M = 0) ونضعها تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي فإن عملية التمغنط تبدأ من خلال إعادة ترتيب المناطق المغناطيسية (domains) وإعادة توجيه تمغنطها الذاتي. وفي بداية العملية عندما يكون المجال المغناطيسي الخارجي ضعيفًا تبدأ المناطق ذات الإتجاه القريب من اتجاه المجال الخارجي بالنمو على حساب المناطق الأخرى وذلك من خلال حركة سهلة للجدران الفاصلة بين المناطق. وضمن هذا المدى (المجال الضعيف)، تكون

عملية التمغنط سهلة الإنعكاس (reversible) بحيث تعود المناطق المغناطيسية إلى وضعها السابق (ويصبح التمغنط صفرًا) إذا أعدنا المجال الخارجي إلى الصفر. أما إذا ازدادت شدة المجال المغناطيسي الخارجي فإن حجم المناطق ذات الإتجاه القريب من المجال الخارجي ينمو بشكل أكبر إذ تتغلب حركة الجدران الفاصلة على ما يعيقها من النقائص والشوائب البلورية عندما يكون المجال قويًا، وتؤدي هذه الزيادة في نمو هذه المناطق إلى اختفاء بعض المناطق التي كانت موجودة ابتداءً وكان اتجاهها بعيدًا عن اتجاه المجال، وبذلك تصبح عملية التمغنط ضمن هذا المدى عملية غير منعكسة (لا يرجع التمغنط إلى الصفر إذا أعدنا المجال الخارجي إلى الصفر). ومع زيادة شدة المجال الخارجي فإن اتجاه التمغنط غير المناسب لإتجاه المجال في بعض المناطق الباقية يبدأ بالدوران قسرًا باتجاه المجال الخارجي (وهي عملية أبطأ من العمليات السابقة) حتى يصبح التمغنط داخل العينة في اتجاه واحد.

وإذا أخذنا بإعادة المجال الخارجي تدريجيًا إلى الصفر نجد أن شدة التمغنط تتناقص عائدة على مسار غير المسار الأول ولا تعود إلى الصفر، بل إلى قيمة موجبة تسمى التمغنط الباقي (remanence). وعندئذ يجب التأثير على العينة بمجال مغناطيسي في اتجاه معاكس للإتجاه الأول حتى نعيد شدة التمغنط إلى الصفر. وتسمى قيمة المجال المعاكس اللازمة لإعادة التمغنط إلى الصفر بالقوة القسرية (coercive force) ويرمز لها بالرمز H_c. وتسمى هذه الظاهرة التي تتخلف فيها قيمة التمغنط M عن متابعة التغير في شدة المجال الخارجي H بمنحنى التخلف (Hysteresis Curve) للمواد الفرومغناطيسية. (انظر الشكل 8.25)





الشكل (8.25): منحنى التمغنط ابتداءً من H = 0 وحتى الإشباع. وإذا أخذنا بخفض قيمة المجال فإن شدة التمغنط لا تعود إلى الصفر مع المجال، بل تتخلف عنه ولذا يسمى هذا المنحنى (منحنى التخلف).

ويعتمد شكل هذا المنحنى ومساحته على نوع المادة وطريقة تحضيرها، إذ يكون هذا المنحنى ضيقًا ومساحته صغيرة (قيمة H_c صغيرة) للمواد النقية نسبيًا (الخالية من النقائص والشوائب) والمؤلفة من طور واحد (one phase). وتسمى هذه المواد بالمواد المغناطيسية الناعمة (soft) وهي التي يزول منها التمغنط بسهوله. ولكنه (أي المنحنى) يكون واسعًا وذو مساحة كبيرة (قيمة H_c كبيرة) للسبائك المؤلفة من أكثر من طور واحد وغير نقية نسبيًا، ويطلق على هذه المواد اسم المواد المغناطيسية القاسية (hard) وهي التي يصعب إزالة التمغنط منها. وتستخدم المواد من النوع الأول في صناعة قلب المحولات الكهربائية وبعض الأشرطة المغناطيسية. أما المواد من النوع الثاني (high H_c) فتستخدم في صناعة المغناطيسات الكبيرة والدائمة (permanent magnets).

مسائل

1- تتألف القابلية المغناطيسية لفلز ما من: مساهمة الإلكترونات الحرة، والمساهمة الديامغناطيسية للإلكترونات الداخلية في المدارات المقفلة. وباعتبار أن مساهمة الإلكترونات الحرة مؤلفة من جزئين بارامغناطيسي وديامغناطيسي، أثبت أن $\frac{\chi_{ion}}{\chi_{c.e.}} \sim \frac{Z_{core}}{Z_{val}}(k_F r)^2$ حيث Z_{core} عدد الإلكترونات الداخلية، Z_{val} عدد إلكترونات التكافؤ.

2- أثبت أن الحرارة النوعية C_V لمادة بارامغناطيسية (عند مجال H ثابت) تساوي $C_H = \frac{C}{T^2} H^2$ حيث C هو ثابت كيوري.

3- الشبيكة البلورية لفلز الحديد هي من النوع (bcc) وثابت الشبيكة $a = 2.86 Å$. فإذا كانت درجة حرارة كيوري للحديد تساوي $T_c = 1043 K$، وكان العزم المغناطيسي للذرة الواحدة يساوي $\mu = 2\mu_B$ فاحسب

- شدة التمغنط عند الاشباع M(0)، ثم ثابت كيوري C.
- مجال فايس الداخلي، وثابت هذا المجال λ.

4- إذا رسمنا العلاقة للحرارة النوعية C_V عند درجات الحرارة المنخفضة لمادة فرومغناطيسية بين الكميتين $\frac{C_V}{T^{3/2}}$ Vs. $T^{3/2}$ لحصلنا على خط مستقيم يقطع المحور الرأسي. بيّن ما هي المعلومات التي يمكن الحصول عليها من ميل الخط المستقيم ومن قيمة الجزء المقطوع من المحور الرأسي.

5- إذا كان ثابت الطاقة المغناطيسية غير المتناسقة (تعتمد على الاتجاه) يساوي $K(Jm^{-3})$، فجد سمك الجدار الفاصل الذي يتغير فيه اتجاه العزوم تدريجيًا بين منطقتين اتجاه العزوم في الأولى يعاكس اتجاه العزوم في الثانية (ارجع إلى المعادلة 8.121).

الفصل التاسع

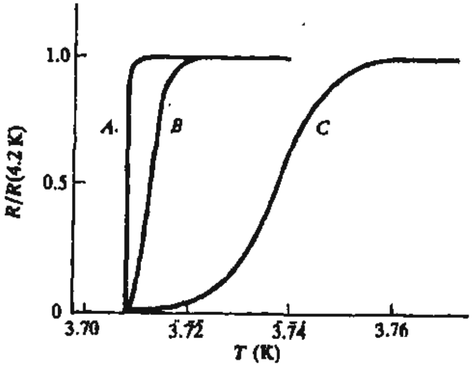
الموصلية الفائقة

Superconductivity

الفصل التاسع

الموصلية الفائقة *Superconductivity*

لقد تمت دراسة الخواص التوصيلية للفلزات وغيرها من المواد الصلبة في الفصل الخامس، وعرفنا من تلك الدراسة بأن المقاومة التي تبديها الفلزات للتيار الكهربائي مرتبطة مع التشتت الذي تعاني منه الإلكترونات الحرة داخل الجسم الصلب عند تصادمها مع الفونونات والشوائب البلورية، كما أن قيمة هذه المقاومة تعتمد على نوع المادة ودرجة نقاوتها، كما تتغير هذه المقاومة مع درجة الحرارة. وضمن هذا التفسير لظاهرة التوصيل الكهربائي، يصعب علينا أن نتخيل اختفاء هذه المقاومة لأن البلورات دائمًا تشتمل على النقائص والشوائب. ولكن العالم الهولندي (Onnes) اكتشف في عام 1911 ظاهرة جديدة وهي أن فلز الزئبق يفقد مقاومته للتيار الكهربائي تمامًا عندما يبرد إلى درجة حرارة أقل من 4.2K، أي أن المقاومة تختفي ويستمر جريان التيار الكهربائي في الفلز دون توقف ولمدة طويلة جدًا ما دامت درجة حرارة الفلز أقل من درجة معينة (T_c) تسمى الدرجة الحرجة. وقد اكتُشف فيما بعد عدد كبير من الفلزات (أكثر من عشرين) التي لها هذه الخاصية، ولكن الدرجة الحرجة T_c تختلف من مادة إلى أخرى. وتسمى هذه الظاهرة **بالموصلية الفائقة** (superconductivity) إذ تصبح قيمة معامل التوصيل للفلز في هذه الحالة غير محدودة. أي ينتقل الفلز عندما تصبح درجة حرارته $T \leq T_c$ من حالة التوصيل العادية (normal state) إلى حالة يكون التوصيل فيها فائقًا (superconducting state)، ويكون هذا الإنتقال سريعًا وفجائيًا ويحدث فوق مدى صغير جدًا من درجة الحرارة يتراوح ما بين $10^{-2} \rightarrow 10^{-4} K$ (انظر الشكل 9.1).



الشكل (9.1): قد يكون الانتقال إلى الحالة فائقة التوصيل حادًا (A) أو متدرجًا (C)

(A) بلورة أحادية نقية من (Sn) (C) قصدير غير نقي وعديد البلورات

واليك قائمة بدرجات الحراره الحرجة لبعض الفلزات:

الفلز	T_c	الفلز	T_c
Mo	0.92 K	Zn	0.87 K
Nb	9.26	W	0.012
Pb	7.19	Al	1.19
Sn	3.72	Cd	0.56
Ta	4.48	Hg	4.15
U	0.68	In	3.40
V	5.30		

وتتراوح الطاقة الحرارية k_BT_c ، عند بداية التحول الى الحالة فائقة التوصيل، من حوالي $10^{-6} \rightarrow 10^{-3} eV$ وهي كمية ضئيلة جدا بالمقارنة مع الطاقات الاخرى المعروفه في الاجسام الصلبة مثل طاقة فيرمي، طاقة ديباي، والفجوة الطاقية بين الشرائط.

9–1 الحقائق التجريبية عن حالة التوصيل الفائق

Experimental Facts about Superconductivity

ذكرنا أن الانتقال الى حالة التوصيل الفائق هو انتقال حاد وسريع، وان المقاومة النوعية للمادة تتغير من قيمتها العادية في الحالة العادية الى الصفر عندما تصبح درجة الحرارة اقل من T_c.

وبسبب انعدام المقاومة في حالة التوصيل الفائق ($T \leq T_c$) فان التيار الكهربائي يستمر في الجريان داخل المادة فائقة التوصيل مدة طويلة جداً دون ان نلاحظ اي نقصان في قيمته او اي تولد لطاقه حرارية ضائعة. ومع ذلك فان لهذه الحالة بعض الحدود:

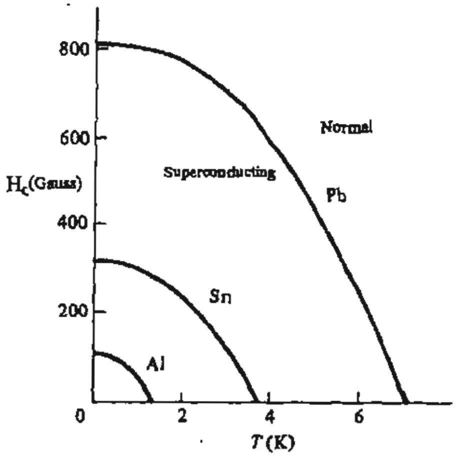
1– اوضحت التجارب العديدة بان حالة التوصيل الفائق تختفي (او تلغى) اذا أثرنا على الماده بمجال مغناطيسي ذو قيمة مناسبه (بضع مئات من الجاوس) تختلف باختلاف المادة.وعندئذٍ يعود الفلز الى حالة التوصيل العادية. وتسمى قيمة هذا المجال بالقيمة الحرجة ويرمز لها بالرمز H_c واليك قائمة ببعض قيم H_c

الفلز	(gauss) H_c
Al	99
Cd	30
Hg	411
In	293
Mo	98
Nb	1980
Pb	803
Sn	305

وهذه القيم الحرجة للمجال المغناطيسي هي القيم عندما تكون درجة الحرارة منخفضة جداً $T \approx 0$ ، وتتغير هذه القيم مع درجة الحرارة بحيث تصبح قيمة H_c تساوي صفراً عندما $T = T_c$. ويحصل هذا التغير في H_c وفقاً للمعادلة:

$$H_c(T) = H_c(0)\left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right) \text{ .... (9.1)}$$

(انظر الشكل 9.2)



الشكل (9.2): يؤثر المجال المغناطيسي على الحالة فائقة التوصيل بأن يجعل T_c تتراجع إلى قيم أقل.

2- تختفي حاله التوصيل الفائق اذا تجاوز التيار الساري في المادة فائقة التوصيل حداً معيناً ، ويعتمد هذا الحد على نوع المادة وعلى الشكل الهندسي للعينة ، وترتبط هذه القيمة الحدّيه للتيار مع شدة المجال المغناطيسي الذي يولده التيار عند سطح العينه فائقه التوصيل وعندما تفوق شدة هذا المجال قيمة H_c .

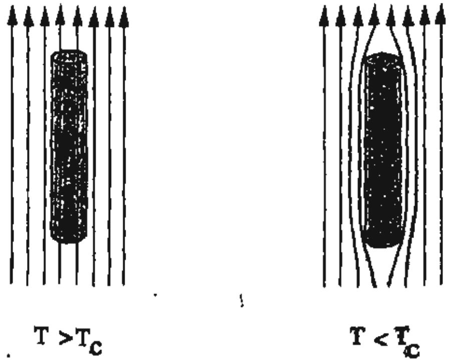
3- تظهر حالة التوصيل الفائق ايضاً اذا كان التيار متردداً (ac) شريطه الا يكون التردد عالياً.

9-1-1 الخصائص المغناطيسية

إن من ابرز الصفات التي تميز المواد فائقةالتوصيل هي عدم قدرة المجال المغناطيسي على النفاذ الى داخل الماده، (شريطة ان تكون شدة المجال اقل من H_c). فاذا وضعنا فلزاً عادياً تحت تأثير مجال مغناطيسي وبدأنا بتبريد الفلز الى درجه حرارة اقل من T_c ($T < T_c$) لرأينا بأن خطوط الفيض لمغناطيسي (Magnetic Flux) قد طُردت الى خارج المادة بشكل فجائي (انظر الشكل 9.3). وقد اكتشف هذه الظاهرة في عام 1933 العالمُ الألماني مايسنر (Meissner) وأطلق عليها ظاهرة مايسنر. وتعني هذه الظاهرة بأن المجال المغناطيسي داخل المادة فائقة التوصيل يساوي صفرًا: وسبب ذلك أن تيارات تأثيرية تتولد ضمن طبقة رقيقة من سطح الفلز (لا تتجاوز $10^{-5} cm$) وينشأ عنها مجال داخلي يساوي ويعاكس المجال الخارجي بحيث تكون المحصلة داخل المادة تساوي صفرًا، وحيث أن المجال داخل المادة يساوي:

$$B = H + 4\pi M$$

حيث M التمغنط الداخلي.



الشكل (9.3): خروج المجال المغناطيسي الضعيف نسبيًا من داخل المادة فائقة التوصيل.

فإن انعدام B داخل المادة يعني بأن القابلية المغناطيسية للمادة فائقة التوصيل تساوي:

$$\chi = \frac{M}{H} = -\frac{1}{4\pi}$$

أي أن المادة فائقة التوصيل هي مادة ديامغناطيسية ترفض وجود الفيض المغناطيسي داخلها. وكما مر معنا في الفصل السابق بأن القابلية المغناطيسية لبعض الفلزات العادية هي من رتبة $\chi \approx 10^{-6}$ ، فإن القابلية المغناطيسية للمادة فائقة التوصيل تفوق القابلية المغناطيسية للفلز العادي بمليون مرة. ولذا يطلق عليها أحيانًا بأنها مادة ديامغناطيسية فائقة (superdiamagnetic)، أما الطاقة لوحدة الحجوم المرافقة لهذه الظاهرة فتساوي

$$-\int_0^H M\, dH = \frac{H^2}{8\pi} \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots (9.2)$$

ويؤدي هذا السلوك الديامغناطيسي القوي للمواد فائقة التوصيل إلى ظاهرة ما يسمى بالرفع المغناطيسي (magnetic levitation). ومن التجارب الروتينية أن ترى قرصًا من مادة فائقة التوصيل (درجة حرارتها الحرجة T_c عالية نسبيًا) يطفو بحرية فوق قضيب مغناطيسي موضوع على سطح طاولة.

ويجب التأكيد هنا بأن ظاهرة مايسنر ليست ناتجة عن خاصية انعدام المقاومة للمادة فائقة التوصيل، وبيان ذلك أن $E = \rho J$ فإن كانت $\rho = 0$ بينما $J \neq 0$ فإن المجال الكهربائي $E = 0$، وعليه فإن $\nabla \times E = 0$ ، ومن معادلات ماكسويل

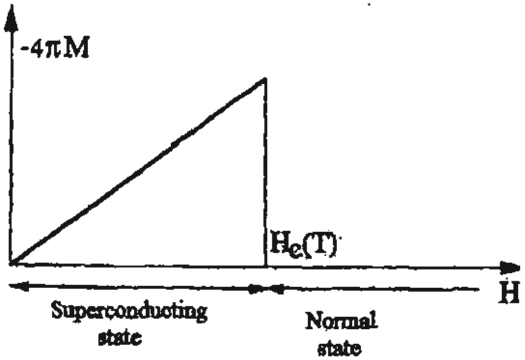
$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} = 0$$

أي أن الفيض المغناطيسي داخل المادة ثابت لا يتغير عند الوصول إلى $T = T_c$.

ولكن ظاهرة مايسنر تؤكد بأن $B = 0$ داخل المادة. وعليه فإن خاصية انعدام المقاومة وخاصية الديامغناطيسية التامة هما خاصيتان مستقلتان.

إن السلوك المغناطيسي للمواد فائقة التوصيل يجعلنا نصنف هذه المواد إلى صنفين: النوع الأول (type I) وتسمى المواد فائقة التوصيل الناعمة، والنوع الثاني (type II) وتسمى المواد فائقة التوصيل القاسية.

- **النوع الأول:** وسلوك هذا النوع من المواد أن المجال المغناطيسي يُطرد خارج المادة ما دامت قيمته أقل H_c. فإذا زادت شدة المجال المغناطيسي الخارجي عن قيمة H_c تزول الحالة فائقة التوصيل وتعود المادة إلى حالة التوصيل العادية. ويبين منحنى الإتزان في المستوى (H – T) في الشكل 9.2 الحد الفاصل بين الحالة العادية والحالة فائقة التوصيل. أما الشكل (9.4) فيبين العلاقة بين التمغنط M داخل المادة وشدة المجال المغناطيسي الخارجي H. وتكون العلاقة بينهما $-4\pi M = H$ عندما يكون $H < H_c$. أما إذا كان $H > H_c$ فإن المادة تعود إلى الحالة العادية، ويمكن إهمال القابلية المغناطيسية للفلز وهو في الحالة العادية لأنها صغيرة جدًا بالمقارنة مع القابلية المغناطيسية $\left(\chi = -\frac{1}{4\pi}\right)$ في الحالة فائقة التوصيل.



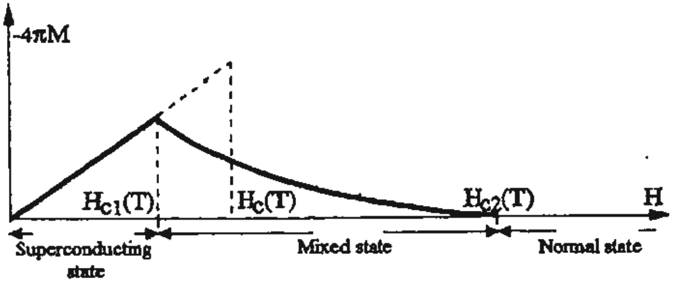
الشكل (9.4): تغير شدة التمغنط مع المجال المغناطيسي

للنوع الأول I من المواد فائقة التوصيل.

- النوع الثاني: وفي هذا النوع من المواد فائقة التوصيل، يُطرد المجال المغناطيسي خارج المادة ما دامت قيمته أقل من قيمة حرجة أولى H_{c_1} ثم ينفذ داخل المادة بشكل جزئي إلى أن تصل قيمته إلى قيمة حرجة ثانية H_{c_2} تعود المادة بعدها إلى الحالة العادية ويصبح نفاذ المجال تامًا. وبين القيمتين $H_{c_1} < H < H_{c_2}$ تكون المادة في حالة مختلطة (mixed state) تشتمل فيها على مناطق في الحالة العادية ومناطق أخرى في الحالة فائقة التوصيل.

ويبين الشكل 9.5 العلاقة بين التمغنط M والمجال الخارجي H لهذا النوع من المواد. وتكون المادة في الحالة الديامغناطيسية التامة عندما $H < H_{c_1}$ وتصبح قيمة M مهملة ($M \approx 0$) عندما $H > H_{c_2}$. وتنخفض قيمة M تدريجيًا نحو الصفر بين القيمتين H_{c_2} ، H_{c_1}.

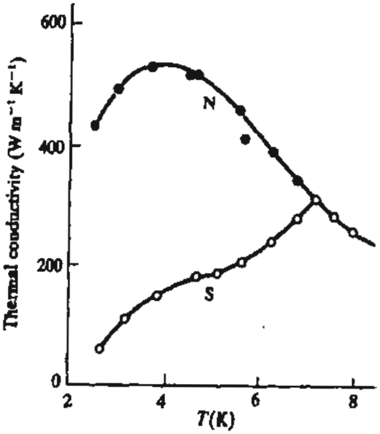
وقد ذكرنا أن القيمة الحرجة H_c للمجال المغناطيسي للمواد من النوع الأول هي من رتبة 10^2 gauss. أما للمواد من النوع الثاني (القاسية) فإن القيمة الحرجة الثانية H_{c_2} قد تصل إلى 10^5 gauss، مما يجعل هذه المواد صالحة لتصميم وبناء مغناطيسيات ذوات مجالات مغناطيسية عالية.



الشكل (9.5): تغير شدة التمغنط مع المجال المغناطيسي للنوع الثاني II من المواد فائقة التوصيل.

9-1-2 الخصائص الحرارية

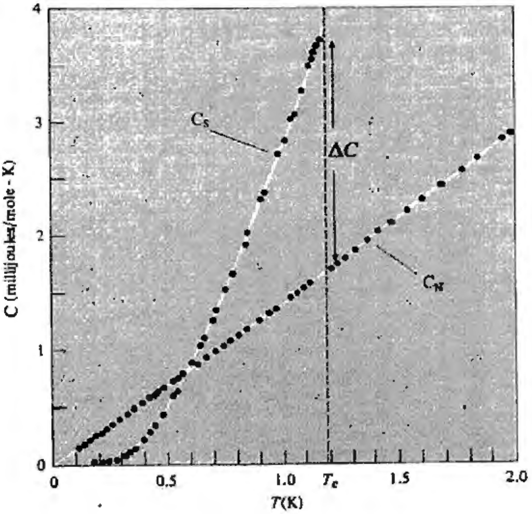
عندما درسنا الخواص التوصيلية للفلزات في الحالة العادية وجدنا أن المواد جيدة التوصيل للتيار الكهربائي هي أيضًا جيدة التوصيل للتيار الحراري. ولكن المواد فائقة التوصيل (ضمن مدى درجات الحرارة $T < T_c$) ليست كذلك، إذ يكون توصيل المادة للحرارة ضعيفًا جدًا، وينخفض معامل التوصيل الحراري (thermal conductivity) تدريجيًا نحو الصفر مع انخفاض T (انظر الشكل 9.6). وتشير هذه النتيجة إلى أن جزءًا يسيرًا من إلكترونات التوصيل الحرة هو الذي يساهم في نقل الحرارة (أو الأنتروبي).



الشكل (9.6): كيفية تغير معامل التوصيل الحراري في الحالاتين العادية وفائقة التوصيل.

ومن الخصائص الحرارية الأخرى التي تتغير بشكل جذري أيضًا السعة الحرارية C_V (heat capacity). ومن المعروف أن السعة الحرارية للفلزات في الحالة العادية عند درجات الحرارة المنخفضة تعتمد على درجة الحرارة على النحو

$C_v = aT + bT^3$ حيث يمثل الحد الأول مساهمة الإلكترونات الحرة، ويمثل الحد الثاني مساهمة الفونونات. ولكن السعة الحرارية للفلزات فائقة التوصيل وضمن المدى ($T < T_c$) تختلف في اعتمادها على درجة الحرارة بشكل ملموس عن المعادلة المشار إليها. وعندما تنخفض درجة الحرارة إلى ما دون T_c نشاهد بأن قيمة C_v تقفز إلى قيمة أعلى بكثير من قيمتها عند $T > T_c$ ، ثم تبدأ بالهبوط التدريجي مع انخفاض T إلى أن تصبح أقل من قيمة C_v للفلز في الحالة العادية، ويستمر الهبوط بعد ذلك بسرعة أكبر نحو الصفر (ويكون هذا الهبوط السريع حسب العلاقة $C_v \sim e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}$ بدلاً من الحد الأول في المعادلة السابقة للحالة العادية. (انظر الشكل 9.7)



الشكل (9.7): الحرارة النوعية عند درجات الحرارة المنخفضة في الحالة العادية وفي الحالة فائقة التوصيل لفلز الألومنيوم. لاحظ التغير الفجائي عند T_c.

ويشبه هذا السلوك للحرارة النوعية C_v سلوك الحرارة النوعية لنظام كمّي تنفصل فيه مستويات الطاقة المستثارة عن المستوى الأرضي (الطاقة الدنيا) بمقدار 2Δ .

9-2 نموذج لندن والمعادلات المرافقة

لقد أوردنا في البند السابق بعض الخصائص الفيزيائية التي تُميز الفلزات وهي في الحالة فائقة التوصيل. ومن أبرز هذه الخصائص ظاهرة مايسنر المتمثلة في طرد المجال المغناطيسي خارج الفلز وهو في الحالة فائقة التوصيل. وكان الأخوان F. & H. London أول من قدم تفسيرا عمليا لهذه الظاهرة. وقد افترضا في نموذجهما المقترح بأن جزءا كسريًا من العدد الكلي للإلكترونات (n)، ويساوي $\frac{n_s}{n}$، هو فقط الذي يساهم في التيار (Supercurrent) في حالة التوصيل الفائق. ويسمى العدد n_s بعدد السوبر إلكترونات (superlectrons)، وهو يعتمد على درجة الحرارة، أي $n_s = n_s(T)$. ويقترب هذا العدد من العدد الكلي $n_s(T) \to n$ عندما تكون درجة الحرارة أقل كثيرًا من T_c، أي عندما $T << T_c$، ولكنه ينخفض إلى الصفر $n_s(T) \to 0$ عندما تقترب درجة الحرارة من T_c، أي عندما $T \to T_c$.

وسوف نوضح من خلال هذا النموذج، الفرق بين المواد ذات التوصيل العادي (normal cond.)، والمواد ذات التوصيل التام (perfect cond.) ثم المواد فائقة التوصيل (super conduction).

ففي **المواد عادية التوصيل** تتصادم الإلكترونات في حركتها مع الشوائب والفونونات ويكون لها زمن تراخي τ، وتخضع المادة عند وجود مجال كهربائي E لقانون أوم $E = \rho J$ حيث J هي كثافة التيار الكهربائي، والمقاومة النوعية ρ تساوي $\rho = \frac{m}{ne^2\tau}$. أما المواد **تامة التوصيل** فهي تلك المواد التي لا تعاني فيها الإلكترونات أي نوع من التصادم وتسير دون إعاقة. وعند وجود مجال كهربائي E داخلها فإن معادلة الحركة لهذه الإلكترونات هي:

$$-e\vec{E} = m\frac{d\vec{v}}{dt}$$

وحيث أن كثافة التيار تساوي $\vec{J}=-ne\vec{u}$ ، فإنا نحصل على العلاقة:

$$\vec{E}=\frac{m}{ne^2}\frac{\partial\vec{J}}{\partial t} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9.3)$$

وتعرف هذه العلاقة بمعادلة لندن الأولى للموصلات تامة التوصيل. وتحل هذه المعادلة محل قانون أوم للمواد عادية التوصيل. ولوجمعنا هذه المعادلة مع معادلة ماكسويل $\nabla\times E=-\frac{\partial B}{\partial t}$ لحصلنا على العلاقة:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\nabla\times J+\frac{ne^2}{m}B\right)=0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9.4)$$

وهذه هي العلاقة العامة للمواد تامة التوصيل، ولكنها لا تعطى تفسيرًا لظاهرة مايسنر، لأن هذه المعادلة تتفق مع وجود مجال مغناطيسي منتظم وثابت داخل المادة $(B\neq 0)$ وعدم وجود تيار $J=0$ (وذلك لأن $\nabla\times B=\mu J$). وتتعارض هذه النتيجة مع ظاهرة مايسنر التي تقتضي عدم وجود مجال مغناطيسي داخل المادة فائقة التوصيل. وعليه فإن المادة تامة التوصيل $(\rho\to 0)$ ليست بالضرورة مادة فائقة التوصيل، لأن المادة فائقة التوصيل تمتاز بديامغناطيسية تامة إضافة إلى مقاومة صفرية.

وقد اكتشف الأخوان F. & H. London بأن سلوك المادة فائقة التوصيل (طرد المجال المغناطيسي خارج المادة) يمكن الحصول عليه من العلاقة (9.4) إذا جعلنا الكمية بين قوسين ليست ثابتة (لا تعتمد على الزمن) فقط، بل هي تساوي صفرًا، أي أن:

$$\nabla\times J=-\frac{n_s e^2}{m}B \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9.5)$$

وتسمى هذه العلاقة بمعادلة لندن الثانية. وهي تفيد بأن المجال المغناطيسي B يختفي حيث تختفي J داخل المادة فائقة التوصيل.

ولو جمعنا هذه المعادلة مع معادلة ماكسويل $\nabla \times B = \mu J$ لحصلنا على

$$\nabla \times \nabla \times B = \mu \nabla \times J = -\frac{n_s e^2 \mu}{m} B$$

$$-\nabla^2 B = -\frac{n_s e^2 \mu}{m} B$$

$$\nabla^2 B = \frac{\omega_s^2}{c^2} B \qquad \text{..................(9.6a)}$$

حيث:

$$c^2 = \frac{1}{\mu \in} \qquad\qquad \omega_s^2 = \frac{n_s e^2}{m \in}$$

وكذلك يمكن الحصول على معادلة مماثلة لكثافة التيار J:

$$\nabla^2 J = \frac{\omega_s^2}{c^2} J \text{ .... (9.6b)}$$

حيث ω_s هي تردد البلازما لغاز إلكتروني كثافته العددية (n_s)

c هي سرعة الضوء داخل المادة

وتفيد المعادلة (9.6) بشقيها بأن المادة فائقة التوصيل لايمكن أن تحتفظ بمجال مغناطيسي داخلها إلا ضمن طبقة سطحية رقيقة يمكن تقدير سمكها من المعادلة (9.6)، حيث يسمى هذا السمك "عمق الإختراق" (penetration depth)، وهو يساوي:

$$\lambda_L = \frac{c}{\omega_s} = \left(\frac{m \in c^2}{ne^2}\right)^{1/2} \text{ .... (9.7)}$$

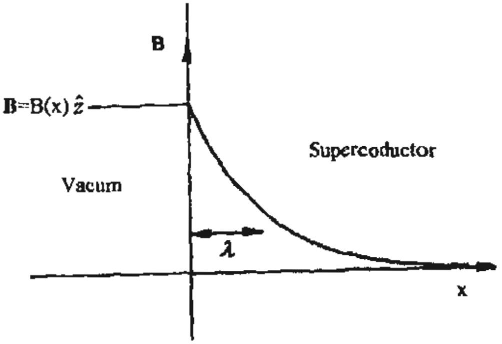
وبذلك تصبح المعادلة (9.6) على النحو:

$$\nabla^2 B = \frac{1}{\lambda_L^2} B$$

$$\nabla^2 J = \frac{1}{\lambda_L^2} J$$

ولو طبقنا هذه المعادلة عند سطح المادة فائقة التوصيل وهو الحد الفاصل (x = 0) بين المادة (x > 0) والفراغ (x < 0) عندما يكون المجال المغناطيسي في الإتجاه z، أي $B = B_0\hat{z}$ (انظر الشكل 9.8). وفي ضوء هذا الوضع المبين في الشكل فإن $B = B(x)\hat{z}$ ، وعليه فإن المعادلة (9.6) تصبح

$$\frac{d^2B}{dx^2} = \frac{1}{\lambda_L^2}B$$



الشكل (9.8): تتناقص شدة المجال المغناطيسي داخل المادة

فائقة التوصيل الموجودة (x > 0)

والحل المقبول فيزيائيًا لهذه المعادلة هو:

$$B(x) = B(0)e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(9.8)}$$

أي تتضاءل قيمة المجال أُسيًا داخل المادة وتنخفض قيمته إلى $\frac{1}{e}$ ضمن مسافة مقدارها λ_L. وتتراوح قيمة λ_L ما بين $10^2 \rightarrow 10^3 A^\circ$ لمعظم الفلزات، وهي تختلف باختلاف المادة، وتعتمد على درجة الحرارة. وبالقرب من T = 0 فإن جميع الإلكترونات تساهم في التيار الفائق، أي أن $n_s = n$. ومع ارتفاع درجة الحرارة

واقترابها من T_c فإن n_s تتناقص وتزداد قيمة λ_L ، ويمكن وصف كيفية اعتماد λ_L على درجة الحرارة من خلال العلاقة:

$$\lambda(T)=\frac{\lambda(0)}{\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right]^{1/2}}$$

حيث $\lambda(0)$ هي قيمتها عند الدرجة T = 0؛ وعليه فإن λ تزداد بشكل كبير عندما $T\to T_c$ وكذلك $n_s\to 0$.

وتنطبق هذه النتيجة أيضًا على التيار (J) الذي لا يوجد إلا ضمن هذه الطبقة السطحية الرقيقة في المواد فائقة التوصيل، حيث تحجب هذه التيارات السطحية المجالَ المغناطيسي من أن ينفذ إلى داخل المادة.

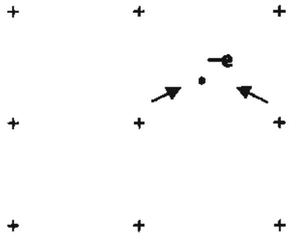
ومن الواضح أن معادلات لندن قدمت وصفًا ظاهريًا صحيحًا (Phenomenological) لحالة الموصلية الفائقة في بعض الفلزات، ولكنها لم تتطرق إلى الأصول الميكروسكوبية (السلوك الإلكتروني الذي يؤدي إلى هذه الحالة) لظاهرة الموصلية الفائقة. إلا أن نتائج معالجة لندن أسهمت إيجابيًا في تطوير التفسير النظري لهذه الظاهرة. وهذه النتائج هي:

أ) لا ينفذ المجال المغناطيسي الخارجي إلى داخل المادة فائقة التوصيل إلا مسافة صغيرة من رتبة λ_L.

ب) يجتمع في داخل المادة تياران: التيار الفائق وتحمله السوبر إلكترونات وعددها (n_s) ، والتيار العادي وتحمله الإلكترونات العادية وعددها $(n-n_s)$. ولكن المادة في هذه الحالة فائقة التوصيل تحمل تيارًا سطحيًا ثابتًا ، مما يجعل المجال الكهربائي E داخل المادة يساوي صفرًا (انظر المعادلة 9.3)، وهذا يعني أن الإلكترونات العادية لا تتسارع ويكون التيار العادي مهملاً.

9–3 نظرية الموصلية الفائقة / نظرية (*BCS*)

إن ظاهرة الموصلية الفائقة في الفلزات والخواص الفيزيائية المرافقة لها تشير إلى أن الغاز الإلكتروني في الفلزات موجود في طور جديد (حالة جديدة) غير عادي تنشأ عنه حالة الموصلية الفائقة. وقد استطاع العلماء الثلاثة (Bardeen, Cooper and Schrieffer) أن يقدموا اطارًا نظريًا لفهم هذا الطور الجديد للغاز الإلكتروني في عام 1957؛ ولذا فقد سمي هذا الإطار النظري بنظرية (BCS). وترتكز هذه النظرية على أن هناك تفاعلاً جاذبًا بين الإلكترونات القريبة جدًا من مستوى فيرمي ينشأ بين كل زوجين من الإلكترونات نتيجة تفاعلهما مع الفونونات في البلورة. ويمكن أن نصف هذا التفاعل الجاذب بين الزوجين على النحو: عند مرور إلكترون بالقرب من الأيونات الموجبة في البلورة فإنه يحدث تشوهًا في أوضاع هذه الأيونات (أي تتحرك عن مواضع سكونها) مما يؤدي إلى زيادة في كثافة الشحنة الموجبة في تلك المنطقة (انظر الشكل 9.9). ولما كانت حركة الأيونات أبطأ كثيرًا من حركة الإلكترونات، فإن هذا التشوه في أوضاع الأيونات يبقى فترة بعد ابتعاد الإلكترون الأول، مما يجعل هذا التشوه قادرًا على جذب إلكترون آخر.



الشكل (9.9)

ويصل هذا التشوه مداه بعد زمن من رتبة

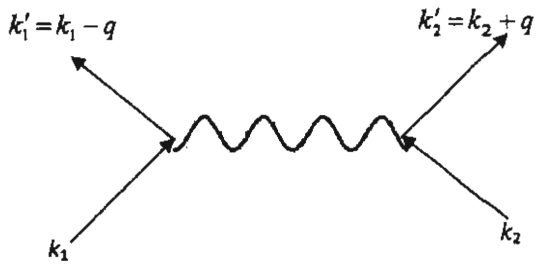
$$\left(\frac{1}{\omega_D}\sim 10^{-13}\sec\right)$$

عندما يكون الإلكترون الأول قد ابتعد مسافة تساوي:

$$\begin{pmatrix}\Delta r\sim \upsilon_F\times 10^{-13}\\ \approx 1000A^{\circ}\end{pmatrix}$$

أي أن حجم الزوجين اللذين نشأ بينهما تفاعل جاذب هو $1000\,A^{\circ}$ تقريبًا. وهذا الحجم يجعل طاقة التنافر (تنافر كولوم) بينهما مهملة. ونتيجة لهذا التفاعل الجاذب بين الزوجين فإن طاقتهما معًا تصبح أقل مما كانت عليه قبل تزاوجهما. ومن نتائج المعالجة النظرية أن طاقة التجاذب بينهما تكون أعظم ما يمكن عندما يكون الزخمان الاسبينيان لهما متعاكسين ($\uparrow\downarrow$) والزخمان العاديان متعاكسين أيضًا $(k_1=-k_2=k)$. ومما يزيد من قوة الترابط بينهما أيضًا أن يكون التفاعل بين الإلكترونات والفونونات قويًا وأن تكون كثافة الحالات عند مستوى فيرمي $D(\in_F)$ كبيرة. وتؤيد التجارب العملية هذه النتيجة، فالفلزات جيدة التوصيل في الحالة العادية (النحاس، الفضة ...) لا تصل إلى الحالة فائقة التوصيل عند تبريدها إلى درجات منخفضة جدًا وذلك لأن التفاعل (إلكترون – فونون) ضعيف فيها، أما الفلزات (Al, Pb, Nb) رديئة التوصيل في الحالة العادية فإنها تؤول إلى الحالة فائقة التوصيل عند التبريد لأن التفاعل (إلكترون – فونون) قوي فيها. وتفترض هذه النظرية (BCS) بأن الفونونات المشاركة في خلق التفاعل الجاذب هي من نوع (LA).

وحيث أن حركة الأيونات الموجبة هي التي ساهمت في خلق هذا التواصل بين الإلكترونين (تفاعل جاذب)، فإن هذا التفاعل يُعزى إلى تبادل الفونونات بين هذين الإلكترونين (انظر الشكل 9.10).



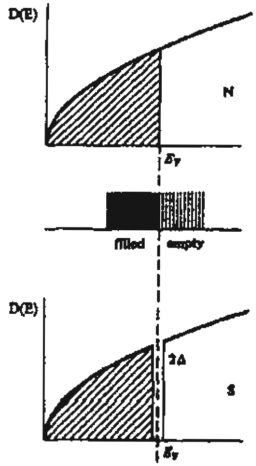
الشكل (9.10): يطلق الإلكترون الأول (k_1) فونونًا يمتصه الإلكترون الثاني (k_2) ويكون الزخم الكلي محفوظًا قبل وبعد عملية التبادل (q المتجه الموجي للفونون)

ويطلق على هذه الفونونات المتبادلة اسم الفونونات التخيلية (virtual) لأن توليد فونونات حقيقية غير ممكن عند درجات الحرارة المنخفضة جدًا ($T_c << \theta_D$).

ويشترط أيضًا لإيجاد تفاعل جاذب بين الزوجين أن تكون طاقة الإلكترون الأول قريبة جدًا من طاقة الثاني بحيث لا يزيد الفرق بينهما عن طاقة الفونون ($\approx \hbar\omega_D$). ومن الصعب أن يرتبط هذان الزوجان معًا إذا كانا معزولين (سيما إن كان التفاعل أقل من حد أدنى معين)، ولكن العالم (كوبر) استطاع أن يبين بأن هذا الإرتباط ممكن، مهما كانت قوة التفاعل، إذا تم التزاوج بينهما بجوار العدد الهائل من الإلكترونات الموجودة في المستويات التي تقع بالقرب من مستوى فيرمي ($\epsilon \leq \epsilon_F$)، وذلك من خلال قاعدة باولي التي لا تسمح باجتماع إلكترونين في حالة واحدة. وبعد ذلك تمكن العلماء الثلاثة (BCS) من التوسع في تطبيق فكرة زوجي كوبر على جميع الإلكترونات بحيث تشارك جميعها في تكوين الأزواج، ويكون الغاز الإلكتروني مؤلفًا من أزواج عديدة مرتبطة معًا في نظام فريد بحيث تكون الطاقة لأي زوج من هذه الأزواج تساوي الطاقة لأي زوج آخر، ولهما نفس الزخم. ولا تختلف الدالة الموجية لأي زوج عن الدالة الموجية لزوج آخر الا في قيمة الزاوية الطورية

(Phase angle). وفرق الطور بين زوج وآخر متساوٍ للجميع. ويسمى هذا النظام الفريد من الأزواج الإلكترونية باسم "الجمع الكثيف" (Condensate).

ذكرنا أن الفونونات هي التي تساهم في خلق التفاعل الجاذب بين الإلكترونات لتكوين الأزواج؛ ولما كانت طاقة هذه الفونونات محددة بحد أعلى هو $\hbar\omega_D$ (ω_D تردد ديباي)، أي أن $\epsilon_q \le \hbar\omega_D$ فقد افترض العلماء (BCS) بأن الإلكترونات التي تساهم في تكوين الأزواج هي تلك التي تقع طاقتها ضمن الشريحة $E_F \pm \frac{1}{2}\hbar\omega_D$ (حيث يمثل المقدار $\frac{1}{2}\hbar\omega_D$ متوسط طاقة الفونون) (انظر الشكل 9.11).



الشكل (9.11): الحالات الإلكترونية في الحالة العادية وفي الحالة فائق التوصيل.
ويمثل المقدار 2Δ الفجوة الطاقية المرافقة لوجود جمع الأزواج

وإذا كانت الدالة الموجية لزوج واحد مؤلف من الكترونين هي $\phi(r_1s_1, r_2s_2)$ حيث r هو موضع الإلكترون، s هو الزخم الإسبيني، فإن الدالة الموجية لعدد N من

الإلكترونات الحرة تساوي حاصل ضرب $\frac{N}{2}$ من الدوال المتشابهة يمثل كل منها زوجًا واحدًا (والأزواج كلها متشابهة)، أي

$$\Psi(r_1s_1,........r_Ns_N)=\phi(r_1s_1,r_2s_2)..........\phi(r_{N-1}s_{N-1},r_NS_N)....... \quad (9.14)$$

وهي تمثل حالة تكون فيها الإلكترونات مرتبطة على هيئة أزواج مثنى متشابهة تمامًا.

ونبدأ الآن بإيجاد الدالة الموجية لزوج واحد $\phi(r_1s_1,r_2s_2)$. وفي الحالة العادية للغاز الفيرميوني من الإلكترونات تكون جميع الحالات ضمن كرة فيرمي $(E \le E_F)$ مملوءة بالإلكترونات، وجميع الحالات فوق طاقة فيرمي $E > E_F$ خالية غير مشغولة بالإلكترونات. ثم تخيلنا أننا أضفنا إلى هذا النظام المستقر زوج واحد (اثنين) من الإلكترونات (E_1,k_1) ، (E_2,k_2) وكان بينهما تفاعل جاذب نشأ عن التفاعل مع الفونونات.

ونتيجة للتفاعل مع الفونونات فإن الإلكترونين (الزوجين) يغيران من المتجه الموجي لهما $(k_1 \to k_1'),(k_2 \to k_2')$ بحيث تبقى $k_1+k_2=k_1'+k_2'=0$ دائمًا كما أشرنا سابقًا؛ ويكون هذا التغير محصورًا في الحالات ضمن الشريحة التي سمكها $\hbar\omega_D$ حول E_F. وضمن هذه الحدود فإن معادلة شرودنجر للألكترونين هي:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right)+U(r_1,r_2)\right\}\phi(r_1,r_2)=E\phi(r_1,r_2)=(2E_F+\Delta)\phi(r_1,r_2) \quad (9.15)$$

حيث Δ هي طاقة الربط بينهما إضافة إلى طاقتهما عند غياب التفاعل والتي تساوي $2E_F$. وعليه فإن الدالة الثنائية عندما $U = 0$ تساوي حاصل ضرب دالتين واحدة لكل من الإلكترونين مع الإنتباه بأن $k_1=-k_2=k$ ، أي:

$$\phi(r_1,r_2)=\left(\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\,k_1\cdot r_1}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\,k_2\cdot r_2}\right)=\frac{1}{V}e^{i\,k\cdot(r_1-r_2)}\;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\;(9.16)$$

ونرى من هذه الدالة المتماثلة التي تعتمد على (r_1,r_2) بأن الدالة الاسبينية يجب أن تكون دالة فردية (singlet)، حتى تكون الدالة الكلية غير متماثلة، أي:

$$\Psi_{\text{total}}=\phi(r_1,r_2)\chi_{\text{singlet}}$$

حيث:

$$\chi_{\text{singlet}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[(\uparrow\downarrow)-(\downarrow\uparrow)\right]$$

ويكون الزخم الإسبيني الكلي $s = 0$.

وفي حالة وجود التفاعل بين الإلكترونين $U(r_1,r_2)\neq 0$ فإن الحل العام لمعادلة شرودنجر (9.15) يمكن صياغته على النحو:

$$\Psi(r_1-r_2)=\frac{1}{V}\sum_k g(k)e^{i\,k\cdot(r_1-r_2)}\;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\;(9.17)$$

شريطة أن تنحصر قيمة k للزوج ضمن الشريحة $\hbar\omega_D$ حول E_F، أي:

$$E_F<\frac{\hbar^2k^2}{2m}<E_F+\hbar\omega_D$$

وأن تكون:

$$.\,g(k)=g(-k)$$

وتمثل الكمية $|g(k)|^2$ احتمالية وجود أحد الإلكترونين في الحالة (k) والآخر في الحالة (k−)، وبذلك فإن:

$$\left.\begin{cases}\rightarrow g(k)=0 & k<k_F\\ \rightarrow g(k)=g(-k) & >\sqrt{2m(E_F+\hbar\omega_D)/\hbar^2}\end{cases}\right\}\quad \text{عندما}$$

وبتعويض الحل (9.17) في معادلة شرودنجر (9.15)، ثم الضرب بالدالة $e^{-iK.r}$ حيث $r=\left(r_1-r_2\right)$ وإجراء التكامل نحصل على

$$\frac{\hbar^2k^2}{m}g(k)+\frac{1}{V}\sum_{k'}g(k')U_{kk'}=\left(2E_F+\Delta\right)g(k) \qquad (9.18)$$

ويمثل المقدار $U_{kk'}$ القيمة المتوسط للتفاعل بينهما بين الحالتين:

$$\left(k,-k\right)\rightarrow\left(k',-k'\right)$$

أي:

$$U_{kk'}=\int U(r)e^{-i(k-k').r}dr \qquad (9.19)$$

وضمن أبسط النماذج نفترض بأن $U_{kk'}$ لا تعتمد على k وأنها سالبة لأن التفاعل جاذب، أي:

$\left(U_0>0\right)$ ضمن الشريحة المشار اليها $U_{kk'}=-U_0$

$U_{kk'}=0$ خارج الشريحة

وبالتعويض في (9.18) نجد أن

$$\left(\frac{\hbar^2k^2}{m}-2E_F-\Delta\right)g\left(k\right)=\frac{U_0}{V}\sum_{k'}g\left(k'\right) \qquad (9.20)$$

ولو أجرينا الجمع فوق طرفي المعادلة لحصلنا على:

$$1=\frac{U_0}{V}\sum_{k}\frac{1}{\frac{\hbar^2k^2}{m}-2E_F-\Delta} \qquad (9.21)$$

ثم نحول الجمع فوق قيم k إلى تكامل، أي

$$\frac{1}{V}\sum_{k}\longrightarrow\frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3k$$

كذلك نحول التكامل في فضاء k إلى تكامل فوق سطح كرة فيرمي:

$$\frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3k \longrightarrow \frac{1}{(2\pi)^3}\int \frac{dS_E}{\nabla_k E(k)}dE \qquad E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$$

وعند ذلك فإن المعادلة (9.21) تصبح:

$$\left.\begin{aligned}1&=\frac{U_0}{(2\pi)^3}\iint\frac{dS_E}{\nabla_k E(k)}\cdot\frac{dE}{2E-2E_F-\Delta}\\&=U_0D(E_F)\int_{E_F}^{E_F+\hbar\omega_D}\frac{dE}{2E-2E_F-\Delta}\end{aligned}\right\}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9.22)$$

$$1=\frac{1}{2}U_0D(E_F)\cdot\ln\left(\frac{\Delta-2\hbar\omega_D}{\Delta}\right)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9.23)$$

(لاحظ بأن المقدار $\frac{1}{(2\pi)^3}\int\frac{dS_E}{\nabla_k E(k)}$ ليس إلا كثافة الحالات عند مستوى فيرمي $D(E_F)$). ومن النتيجة (9.23) فإنا نجد أن:

$$\Delta=\frac{2\hbar\omega_D}{1-e^{2/U_0D(E_F)}}$$

وفي حالة كون التفاعل ضعيفاً، أي $U_0\,D(E_F)<<1$ كما أن $\Delta<<\hbar\omega_D$ ، فإن

$$\Delta=-2\hbar\omega_D\,e^{-2/U_0D(E_F)}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9.24)$$

أي أن الإلكترونين في حالة ارتباط معًا وطاقتهما فيها أقل من طاقتهما السابقة (بدون تفاعل جاذب) بمقدار $\Delta=E_{pair}-2E_F<0$. إن حصول هذا التفاعل الضعيف بين الكترونين ليكونا زوجين مرتبطين معًا يؤدي إلى حصول حالة من عدم الاستقرار في الغاز الفيرميوني للإلكترونات الحرة الموجودة داخل كرة فيرمي، وهذه الحالة من عدم الاستقرار تؤدي بدورها إلى تكوين المزيد من هذه الأزواج

وتتكرر العملية حتى تصبح أعداد هذه الأزواج عالية الكثافة، ويطلق عليها أسم (أزواج كوبر Cooper pairs). وكل زوج مؤلف من إلكترونين متعاكسين في اتجاه المتجه الموجي وفي اتجاه الزخم الاسبيني $(k\uparrow,-k\downarrow)$. والألكترونات التي تساهم في تكوين هذه الأزواج هي تلك الواقعة ضمن الشريحة $E_F \pm \frac{1}{2}\hbar\omega_D$، وهذا يعني أن العدد $(\frac{1}{2}D(E_F)\hbar\omega_D)$ من الإلكترونات يتحرك ضمن شريحة تحتوي على $D(E_F)\hbar\omega_D$ من الحالات لتكوين هذه الأزواج.

ويمكن، باستخدام مبدأ عدم التحديد، أن نقدر مدى امتداد الزوج الواحد في الفضاء. ومن معرفتنا بطاقة الإلكترون في فضاء المتجه الموجي k فإن مقدار عدم التحديد في قيمة الطاقة يساوي $\delta E = \delta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) = \frac{\hbar^2 k}{m}\delta k$. وإذا عوضنا $\delta E = 2\Delta_\circ$ وأن $k = k_F$ فإن $\delta k = \frac{2m\Delta_\circ}{\hbar^2 k_F}$. ومن مبدأ عدم التحديد ثانية فإن الامتداد في الفضاء الحقيقي δx يساوي $\delta x \approx \frac{1}{\delta k}$، أي أن:

$$\delta x = \frac{\hbar^2 k_F}{2m\Delta_\circ} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m\,\Delta_\circ\, k_F}$$

$$\approx \frac{\epsilon_F}{\Delta_\circ k_F}$$

ولما كانت النسبة $\frac{\epsilon_F}{\Delta_\circ} \sim 10^3 \to 10^4$ كما أن $k_F \approx 10^8\, cm^{-1}$ فإن الدالة الموجية للزوج الواحد من أزواج كوبر تمتد لمسافة تساوي $10^3 \to 10^4\, A^\circ$، وقد سبق أن قدّرنا هذا الحجم بطريقة أخرى. وحيث أن عدد الإلكترونات التي تساهم في تكوين الأزواج يساوي $\frac{\Delta_\circ}{\epsilon_F}$ من العدد الكلي وأن العدد الكلي للإلكترونات في السم^3 الواحد يساوي $10^{23}\, cm^{-3}$ فإن 10^{19} منها تتشارك في تكوين الأزواج. وهكذا

نرى أنه ضمن حجم الزوج الواحد (وحجمه $10^{-12}cm^3$) توجد مراكز الثقل لأعداد أخرى من الأزواج تتراوح ما بين $10^7 \rightarrow 10^6$ زوجًا. أي أن هناك ارتباطًا وثيقًا ومعقدًا فيما بين هذه الأزواج وهي ليست جسيمات مستقلة عن بعضها البعض، ولكنها تشكل "جمعًا كثيفًا" مترابطًا، وتسلك سلوكًا جماعيًا بتوافق تام (coherent) دون تغيير في طاقة أي منهما أو في فرق الطور بينها. وحتى يحافظ هذا "الجمع الكثيف" على وجوده فإنه يتحرك بين طرفي المادة فائقة التوصيل دون أن ينشأ عن هذه الحركة فرق جهد بين طرفي المادة (أي تكون مقاومة المادة تساوي صفرًا)، لأن وجود فرق جهد V يجعل هذه الأزواج تكتسب طاقة تساوي 2eV، وهذا يعني أن أجزاء مختلفة من هذا "الجمع" سيكون لها طاقات مختلفة، كما يختلف فرق الطور بينها. ولو حصل ذلك لأصبحت الأزواج مفككة وانتهى وجود الجمع الكثيف من الأزواج.

9–3–1 بعض نتائج نظرية *BCS*

لقد رأينا في البند السابق بأن وجود تفاعل تجاذبي بين إلكترونين بالقرب من مستوى فيرمي يجعل الغاز الإلكتروني غير مستقر مما يؤدي إلى تكوين العديد من هذه الأزواج الإلكترونية. وقد قام العلماء الثلاثة (BCS) بوصف هذه الحالة من التكاثف التعاوني لهذه الأزواج الإلكترونية بحيث يؤدي تكاثف هذه الأزواج إلى تخفيض الطاقة الكلية للنظام. وقد تم اختيار الدالة الموجية التي تصف الحالة الدنيا (ground state) للنظام على نحو مشابه للدالة (9.14)، ولكن باستخدام طريقة التكميم الثاني (second quantization) التي تستعمل مؤثرات خلق الجسيمات أو محقها (C_k^+, C_k)، فتكون الدالة الموجية للنظام على النحو:

$$\Psi = \prod_k \left(\alpha_k + \beta_k C_{k\uparrow}^+ C_{-k\downarrow}^+\right)|0\rangle$$

حيث تمثل $|\alpha_k|^2$ احتمالية وجود الزوج $k\uparrow,-k\downarrow$ ، بينما تمثل $|\beta_k|^2$ احتمالية أن الزوج غير موجود ($|\alpha_k|^2+|\beta_k|^2=1$) ويكون الهاملتونيون على النحو:

$$H_{BCS}=\sum_k \in_k \left(C_k^+ C_{k\uparrow}+C_{-k}^+ C_{-k\downarrow}\right)+\sum_{kk'} U_{kk'} C_{k\uparrow}^+ C_{-k\downarrow}^+ C_{-k'\downarrow} C_{k'\uparrow}$$

حيث:

$$\in_k=\frac{\hbar^2 k^2}{2m}-\mu$$

وبعد معالجة رياضية طويلة واعتماد التفاعل الضعيف $U_0 D(E_F)<<1$ وأن $\Delta<<\hbar\omega_D$ نجد بأن قيمة Δ تعطى بعلاقة مشابهة تماماً للعلاقة (9.24)، أي:

$$\Delta(0)=-2\hbar\omega_D\ e^{-2/U_0 D(E_F)}$$

ولايجاد القيمة التقريبية للكمية $\Delta(0)$ نذكر بأن قيمة $\in_F$ هي من رتبة $1eV$ ($\in_F\approx 1eV$) وأن $U_0\sim 0.1\rightarrow 0.5eV$ وأن $D(\in_F)\approx\frac{1}{\in_F}$ للخلية الواحدة فيكون المقدار $U_0 D(\in_F)\approx 0.1\rightarrow 0.5$ وبالتالي فإن قيمة $\Delta(0)$ تساوي تقريباً 1 meV أي أنها تعادل جزءاً كسرياً صغيراً ($10^{-1}\rightarrow 10^{-2}$) من $\hbar\omega_D$.

أ- ومن النتائج الهامة الأخرى التي نحصل عليها من هذه النظرية قيمة طاقة التكاثف لهذا الجمع الكبير من الأزواج الإلكترونية، وتُعرّف هذه الطاقة بأنها تساوي الفرق بين طاقة الحالة الدنيا للنظام وهو في حالة الموصلية الفائقة (W_S) وطاقة الحالة الدنيا له وهو في الحالة العادية، أي ($W_S - W_N$)، وهذا الفرق يساوي:

$$W_S-W_N=-\frac{1}{2}D(\in_F)\Delta^2(0)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9.25)$$

ويمكن تفسير هذه النتيجة بأنها ناشئة عن انخفاض طاقة العدد ($D(\epsilon_F)\cdot\Delta$) من الإلكترونات الموجودة ضمن الشريحة التي أشرنا إليها حول ϵ_F بمقدار Δ لكل منها عندما تتكون الأزواج.

ويمكن أن نربط بين هذه الطاقة لوحدة الحجوم والطاقة المغناطيسية اللازمة للقضاء على الحالة فائقة التوصيل عندما نضع المادة تحت تأثير مجال مغناطيسي H_c، أي:

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{V}(W_S - W_N) &= -\frac{H_c^2}{8\pi} \\ &= -\frac{1}{2}D(\epsilon_F)\cdot\Delta^2\frac{1}{V}\end{aligned}\right\} \qquad (9.26)$$

وبناء على ذلك فإنا نحصل على تقدير قيمة H_c، أي:

$$H_c^2 = 4\pi D(\epsilon_F)\,\Delta^2\frac{1}{V} \qquad (9.27)$$

وحيث أن $V = N\Omega$ ، حيث Ω هو حجم الخلية الواحدة ($\approx 12\mathring{A}^3$) فإن:

$$H_c^2 = 4\pi\frac{D(\epsilon_F)}{N}\frac{\Delta^2}{\Omega} \qquad (9.28)$$

وبالتعويض:

$$\Omega \approx 12\times10^{-24}cm^3 \;،\; \Delta = 1\text{meV} \;،\; \frac{D(\epsilon_F)}{N} \approx \frac{1}{\epsilon_F} \sim 1\text{state/eV}$$

نجد بأن $H_c \approx 1000\text{gauss}$ وتقارب هذه القيمة القيم المشاهدة تجريبيًا.

ب- لقد تم الحصول على النتائج السابقة عندما كان نظام الأزواج المتكاثفة معًا في الحالة الدنيا عند درجة الصفر ($T = 0$). وعندما تبدأ درجة الحرارة بالارتفاع تدريجيًا ($0 \to T$) تزداد احتمالية تفكّك الأزواج بسبب اكتسابها طاقة

حرارية، وتبدأ كثافتها العددية بالتناقص. وتكون هذه العملية بطيئة في البداية عندما تكون T أقل من T_c ولكنها تتسارع عندما تقترب T من T_c. ويرافق هذه العملية انخفاض متزايد في قيمة Δ من قيمتها الصفرية $\Delta(0)$ إلى أن تضمحل عند T_c، أي $\Delta(T_c)=0$. وعندئذ يختفي الجمع الكثيف من الأزواج المترابطة وتزول حالة الموصلية الفائقة ويعود الفلز إلى الحالة العادية.

وقد أظهرت نظرية الموصلية الفائقة كيفية اعتماد Δ على درجة الحرارة على النحو:

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)}=1.74\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{بالقرب من } T_c \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9.29)$$

ومن المعالجة النظرية لحالة النظام وهو تحت درجة حرارة $T<T_c$، تمكن العلماء (BCS) من الحصول على قيمة T_c (وهي الدرجة التي تختفي عندها حالة الموصلية الفائقة وتصبح $\Delta = 0$)، وهي تساوي:

$$k_B T_c = 1.14\hbar\omega_D\, e^{\frac{-1}{U_0 D_0(\epsilon_F)}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9.30)$$

وهذه علاقة هامة جدًا، ومنها نرى بأن T_c تعتمد على خصائص المادة: ω_D، قوة التفاعل $U_\circ$، وعدد الحالات (الإلكترونات) $D(\epsilon_F)$ عند مستوى فيرمي.

وتشبه هذه العلاقة التي تحدد قيمة T_c العلاقة (9.24) التي تعطي قيمة Δ عند درجة الصفر $\Delta(0)$. ومن مقارنتهما معًا نحصل على العلاقة ما بين $\Delta(0)$ وT_c وهي:

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c}=\frac{2}{1.14}=1.76 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9.31)$$

وهكذا فإن الطاقة الحرارية $k_B T_c$ تساوي تقريبًا نصف الفجوة الطاقية $\Delta(0)$. ومن قياس T_c أو $\Delta(0)$ يمكن إيجاد قيمة الثابت $(D(\in_F)U_0)$ وتتراوح قيمته لبعض الفلزات من $0.4 \rightarrow 0.18$.

وعلى سبيل المثال فإن الدرجة الحرجة للرصاص تساوي $T_c = 7.2K$، كما أن درجة ديباي له تساوي $\theta_D = 96K$، وبناء على ذلك وباستخدام العلاقة (9.30) نجد أن:

$$\frac{1}{D(\in_F)U_0} = \ln\frac{1.14 k_B \theta_D}{k_B T_c} = \ln\frac{1.14\times 96}{7.2} = 2.18$$

أي أن:

$$D(\in_F)U_0 = 0.37$$

كما أن:

$$\Delta(0) = 1.76 k_B T_c \approx 11\times 10^{-4} eV = 1.1 meV$$

ج- ومن النظرية (BCS)، يمكن أيضًا حساب الحرارة النوعية للمادة C_V وتفسير التغير الفجائي في قيمة C_V عندما تتحول المادة إلى الحالة فائقة التوصيل (أنظر الشكل 9.7). وكما هو معروف فإن C_V تعتمد اعتمادًا خطيًا على درجة الحرارة (عند الدرجات المنخفضة) عندما تكون $T > T_c$ وتكون المادة في الحالة العادية، ولكن C_V تقفز بشكل حاد إلى قيمة أعلى عند $T = T_c$، ثم تبدأ قيمتها بالانخفاض تدريجيًا مع انخفاض T، ثم يتسارع انخفاضها بشكل أُسي (exponential) مع الاقتراب من $T \approx 0$. ويشير هذا السلوك الأسي للسعة الحرارية C_V إلى أن هناك فجوة طاقية بين مستوى الطاقة الأرضي للنظام والمستوى المستثار الذي يليه.

ولحساب C_v نبدأ بالانتروبي $S(T)$ لنظام فيرميوني، وهي تساوي:

$$S(T) = -2k_B \sum_k n_k \ln n_k + (1-n_k)\ln(1-n_k) \quad \text{.................. (9.32)}$$

حيث يمثل n_k دالة التوزيع في إحصاء (فيرمي – ديراك)، والمقدار "2" لاتجاهي الزخم الأسبيني.

$$\omega_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta^2(T)} \qquad , \qquad n_k = \frac{1}{e^{\beta\omega_k}+1}$$

وتعطى السعة الحرارية بالعلاقة $C_v(T) = T\dfrac{dS(T)}{dT}$

كما أن:

$$\frac{dS(T)}{dT} = \sum_k \frac{\partial S}{\partial n_k}\frac{\partial n_k}{\partial T}$$

وكذلك:

$$\frac{\partial S}{\partial n_k} = -2k_B \ln\frac{n_k}{1-n_k} = \frac{2}{T}\sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta^2(T)}$$

$$\frac{\partial n_k}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2}\frac{e^{\beta\omega_k}}{\left[e^{\beta\omega_k}+1\right]^2}\left[\sqrt{\epsilon_k^2+\Delta^2} - T\frac{\partial}{\partial T}\sqrt{\epsilon_k^2+\Delta^2(T)}\right]$$

وبالتالي فإن الحرارة النوعية تساوي:

$$C_v = \frac{2}{k_B T^2}\sum \frac{e^{\beta\omega_k}}{\left(e^{\beta\omega_k}+1\right)^2}\left[\epsilon_k^2 + \Delta^2(T) - \frac{T}{2}\frac{d}{dT}\Delta^2(T)\right]$$

وبعد إجراء التكاملات اللازمة، فإننا نحصل على:

$$C_v(T) = \frac{\pi^2}{3}D(\epsilon_F)k_B^2 T \quad \text{.................. (9.33)}$$

عندما $T > T_c$ وتكون $\Delta(T) = 0$

وهي نفس النتيجة المعروفة للغاز الفيرميوني عند الدرجات المنخفضة.

ولكن عندما $T = T_c$ تحصل زيادة كبيرة في $C_v(T)$ بسبب الحد $\frac{d}{dT}\Delta^2(T)$ ، وبعد حساب هذه الزيادة نجد أن:

$$C_S - C_N = 4.68D(\epsilon_F)k_B^2 T_c$$

حيث C_S للحالة فائقة التوصيل، C_N للحالة العادية، وبالتالي فإن نسبة الزيادة تساوي:

$$\frac{C_S - C_N}{C_N} = \frac{4.68 \times 3}{\pi^2} = 1.42$$

وهي نتيجة ثابتة لا تعتمد على أي من خصائص المادة، وتتفق مع النتائج التجريبية لكثير من المواد مثل:

$Al - 1.4$	$V - 1.5$
$Cd - 1.4$	$Sn - 1.6$

أما عندما تصبح $T << T_c$ فإن السعة الحرارية للمادة فائقة التوصيل تنخفض بسرعة وفق العلاقة $C_v \approx e^{-\beta\Delta(0)} = e^{-1.76\frac{T_c}{T}}$.

د- ومن نتائج هذه النظرية أيضًا أن الحالة المستثارة الأولى لهذا الجمع من الأزواج فوق طاقة المستوى الأرضي لها تتمثل في تفكيك واحد من الأزواج بتأثيرات خارجية، ويكون الفرق في الطاقة بين الحالة المستثارة وحالة المستوى الأرضي يساوي:

$$\omega_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2} \quad \text{.................} \quad (9.34)$$

ولو اعتمدنا قيمة واحدة للفجوة Δ_k ، أي أنها لا تعتمد على k وهي تساوي:

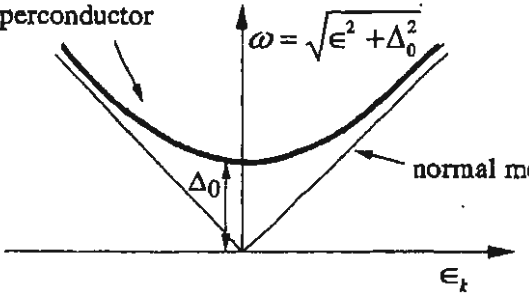
$|\in_k| < \hbar\omega_D \qquad \Delta_k = \Delta(0)$

$= 0$ خارج هذا المدى

فإن:

$$\left.\begin{aligned} \omega_k &= \sqrt{\in_k^2 + \Delta^2(0)} \quad \text{للمادة فائقة التوصيل} \\ \omega_k &= |\in_k| \quad \text{للمادة العادية} \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9.35)$$

ويمثل الشكل (9.12) طاقة هذه الجسيمات في الحالة العادية، والحالة فائقة التوصيل. ومن الواضح وجود الفجوة Δ_0 في طيف الطاقة للأزواج في الحالة فائقة التوصيل. أما حالات الإلكترونات الفردية فليس لها وجود ضمن المدى ($E_F \to E_F + \Delta_0$).



الشكل (9.12): طيف الطاقة للجسيمات لفلز عادي ولفلز في حالة التوصيل الفائق.

ومن العلاقة (9.35) يمكن إيجاد كثافة الحالات لأزواج كوبر، ونرمز لها بالرمز $D_S(\omega)$. ولما كانت السطوح متساوية الطاقة سطوحًا كروية في الفضاء k، فإن عدد الحالات في المدى $\omega, \omega + d\omega$ تساوي

$$D_S(\omega)d\omega = \frac{2V}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi k^2 dk \approx \frac{V}{\pi^2} k_F^2 dk \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9.36)$$

حيث عوضنا $k \approx k_F$ لأن k تقع ضمن مدى صغير جداً حول ϵ_F. ومن العلاقة السابقة (9.35) نجد أن:

$$\frac{d\omega}{dk}=\frac{\epsilon_k}{\sqrt{\epsilon_k^2+\Delta_0^2}}\cdot\frac{d\,\epsilon_k}{dk}=\frac{\epsilon_k}{\sqrt{\epsilon_k^2+\Delta_0^2}}\cdot\frac{\hbar^2 k_F}{m}$$
$$=\frac{\sqrt{\omega^2-\Delta_0^2}}{\omega}\cdot\frac{\hbar^2 k_F}{m}$$

وبالتعويض في (9.36) نحصل على:

$$D_S(\omega)=\frac{mk_F}{\pi^2\hbar^2}V\,\frac{\omega}{\sqrt{\omega^2-\Delta_0^2}}\qquad(9.37)$$

ولكن كثافة الحالات للفلزات في الحالة العادية عند مستوى فيرمي تساوي

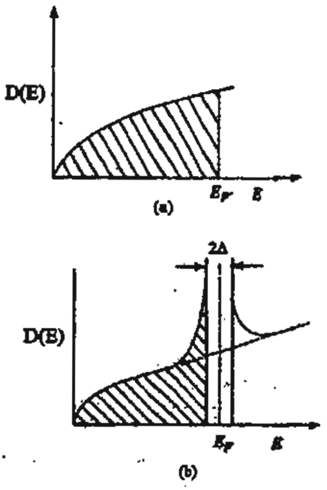
$$D(\epsilon_F)=\frac{3}{2}\frac{N}{\epsilon_F}=\frac{3}{2}\frac{nV}{\epsilon_F}\qquad n=\frac{N}{V}$$
$$=\frac{3}{2}\,\frac{1}{\frac{\hbar^2}{2m}k_F^2}\cdot\left(\frac{k_F^3}{3\pi^2}\right)V=\frac{mk_F}{\pi^2\hbar^2}V$$

وبالتعويض في المعادلة (9.37) نجد أن كثافة الحالات $D_S(\omega)$ تساوي

$$D_S(\omega)=D(\epsilon_F)\cdot\frac{\omega}{\sqrt{\omega^2-\Delta_0^2}}\qquad(9.38)$$

وعندما تكون $\epsilon_k^2 >> \Delta_0^2$ فإن الطاقة $\omega_k \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m}-E_F$ ، وتصبح مستويات الطاقة للإلكترونات الحرة مشغولة ويعود الفلز إلى الحالة العادية. ولكن ضمن مدى من الطاقة مقداره Δ_0 فوق مستوى فيرمي تكون كثافة الحالات للأزواج الإلكترونية كما في المعادلة (9.38) وهي تمثل زيادة كبرى (singularity) في قيمتها عند $E_F \pm \Delta_0$ ، ثم تعود إلى قيمتها العادية $D(\epsilon_F)$ للفلز في الحالة العادية

عندما $\epsilon_k >> \Delta_0$. ويمثل الشكل (9.13) رسمًا توضيحيًا للمقدار $D_S(\omega)$ ضمن المدى Δ_0.



الشكل (9.13): تغير كثافة الحالات لفلز عادي (a)

ولفلز في الحالة فائقة التوصيل (b).

لقد أصبح واضحًا أن وجود فجوة طاقية Δ في الطيف الطاقي للإلكترونات في المادة فائقة التوصيل هو من أهم نتائج نظرية (BCS). وقد ظهر وجود هذه الفجوة جليًا في سلوك السعة الحرارية للمادة عند الدرجات المنخفضة جدًا تحت T_c ، إذ تنخفض C_V بشكل سريع على النحو $e^{-\beta\Delta_0}$ عند تلك الدرجات. كما أظهرت تجارب امتصاص الاشعاعات الكهرومغناطيسية (ضمن مدى الأمواج الميكروية microwave radiation) وجود هذه الفجوة، إذ يحصل امتصاص كبير لهذه الاشعاعات عندما تصبح طاقة هذه الاشعاعات تساوي $\hbar\omega \geq 2\Delta$ ، أما إذا كانت $\hbar\omega < 2\Delta$ فإن الاشعاعات الكهرومغناطيسية تنعكس انعكاسًا كليًا عن السطح.

9–4 المواد فائقة التوصيل ذوات الدرجات T_c العالية

High–Temperature Superconductors

إن ما يحد من استخدام المواد فائقة التوصيل في الكثير من التطبيقات العملية هو انخفاض درجات الحرارة الحرجة T_c التي تصبح عندها المادة فائقة التوصيل. ومن هذه التطبيقات نقل الطاقة الكهربائية فوق مسافات بعيدة دون خسارة، وبناء المغانط التي تولد مجالات مغناطيسية عالية.

ومنذ اكتشاف الظاهرة في عام 1911 وحتى 1986 لم يعرف العلماء مادة درجة حرارتها الحرجة أعلى درجة من $T_c = 23.2K$ وكانت للمادة Nb_3Ge. وفي ذلك العام تم اكتشاف مادة جديدة (أكسيد السيراميك المؤلف من Ba–La–CuO) وكانت درجة التحول لها تساوي $T_c = 35K$. ثم توالت الاكتشافات بعد أن بدأت مختبرات عديدة في العالم نشاطًا محمومًا لإيجاد مواد فائقة التوصيل عالية الدرجة T_c. ومن هذه المواد ما يسمى بالمركب (3–2–1) مثل $YBa_2Cu_3O_7$ الذي يتحول إلى مادة فائقة التوصيل عند $T_c = 92K$، وكذلك ما يسمى بالمركبات (4–1–2) مثل ($Ba_xLa_{2-x}CuO_{4-y}$). أما المادة $Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_{11}$ فقد كانت درجة التحول لها $T_c \approx 122K$.

إن جميع هذه المواد عالية الدرجة T_c مؤلفة من بلورات مختلطة وهي مواد فائقة التوصيل من النوع الثاني التي لها قيمتان للمجال المغناطيسي الحرج H_{c1}, H_{c2} وتكون قيمة H_{c2} كبيرة نسبيًا ($H_{c2} \sim 10^5$ gauss). ولا زال العلماء حائرين في فهم الآلية التي تجعل هذه المواد فائقة التوصيل عند الدرجات العالية ($T_c > 90K$). هل تستطيع الفونونات أن توجد تفاعلاً جاذبًا قويًا بين الأزواج الإلكترونية للحصول على درجات عالية (T_c)؟ أم أن هناك آلية جديدة غير مفهومة حتى الآن!

مسائل

1- يمكن معالجة الحالة فائقة التوصيل باستخدام مبادئ الثرموديناميكا الحرارية ونبدأ بالمشتق dG للطاقة الحرة (عند ضغط ثابت):

$$dG = -SdT - MdH$$

عندما توضع المادة تحت تأثير مجال مغناطيسي H، وحيث M مقدار التمغنط.

- ومن شرط استمرارية الدالة G عند نقطة التحول من الحالة فائقة التوصيل إلى الحالة العادية أثبت أن التغير في الانتروبي لوحدة الحجوم تساوي:

$$S_N - S_S = \left(M_S - M_N\right)\frac{dH_c}{dT} = -\frac{H_c}{4\pi}\frac{dH_c}{dT}$$

ومن ذلك جد الحرارة الكامنة ΔQ عند التحول من $N \rightarrow S$ مع وجود المجال المغناطيسي.

- جد كذلك قيمة التغير الفجائي في الحرارة النوعية (C_V) عند التحول (عند T_c)، واثبت أنه يساوي

$$C_S - C_N = \frac{T_c}{4\pi}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2$$

2- إذا كانت درجة الحرارة الحرجة لفلز القصدير تساوي $T_c = 3.7K$ ، وكانت القيمة الحرجة للمجال المغناطيسي تساوي $H_c(0) = 306\,\text{gauss}$ ، فجد القيمة الحرجة للتيار المار في سلك من هذه المادة عندما تكون T = 2 K. (القيمة الحرجة للتيار هي التي تزول عندها الحالة فائقة التوصيل).

3- إذا كانت القيمة الحرجة للمجال المغناطيسي لعينة من مادة فائقة التوصيل تساوي $H_c = 1.4\times10^5 \frac{A}{m}$ عند درجة حرارة K 14 وتساوي $H_c = 4.2\times10^5 \frac{A}{m}$ عند درجة حرارة K 13 فجد قيمة كل من T_c ، $H_c(0)$.

4- أحسب قيمة الكمية $U_c D(E_F)$ للزئبق إذا كانت $T_c = 4.16\,K$ ودرجة حرارة ديباي $\theta_D = 70\,K$. ثم أحسب فجوة الطاقة $\Delta(0)$.

5- (i) هل تزداد أم تنقص القيمة الحرجة للمجال المغناطيسي عندما تزداد درجة الحرارة بدءًا من T = 0.

(ii) هل القابلية المغناطيسية للمادة فائقة التوصيل سالبة أم موجبة؟ وهل تتغير مع زيادة T؟

الفصل العاشر

أشباه الموصلات

Semiconductors

الفصل العاشر

أشباه الموصلات *Semiconductors*

وهي صنف من المواد الصلبة الموصلة، ولكن موصليتها للتيار الكهربائي تقع في مدى متوسط بين المواد جيدة التوصيل والمواد العازلة. ومن خصائصها المميزة أنه يمكن إحداث تغيير في قدرتها التوصيلية من خلال التحكم في درجة الحرارة أو في كثافة الشوائب والنقائص البلورية فيها. وتكون هذه المواد (أي أشباه الموصلات) موادًا عازلة عند درجة الصفر المطلق خاصة إذا كانت بلوراتها نقية. وتتراوح قيمة المقاومة النوعية (resistivity ρ) لهذه المواد عند درجة حرارة الغرفة ما بين $10^{-3} \rightarrow 10^{9}\ \text{ohm}-\text{cm}$، وهذه قيمة متوسطة بين قيمتها للمواد جيدة التوصيل ($10^{-6}\ \text{ohm}-\text{cm}$) وقيمتها للمواد العازلة ($10^{14} \rightarrow 10^{22}\ \text{ohm}-\text{cm}$). وقد تعلمنا في الفصل السادس بأن شرائط الطاقة المملوءة جزئيًا بالإلكترونات هي التي تساهم في توصيل التيار الكهربائي. أما الشرائط المملوءة كليًا أو الخالية تمامًا من الإلكترونات فلا تساهم في عملية التوصيل الكهربائي. وعندما تكون الفجوة الطاقية (E_g) بين أعلى نقطة في شريط التكافؤ (Valence band) وأدنى نقطة في شريط التوصيل (Conduction band) كبيرة ($E_g \geq 5eV$) فإن المادة تكون عازلة. أما إذا لم تكن الفجوة الطاقية كبيرة (من رتبة 1eV) فإن أعدادًا من الإلكترونات يمكن أن تنتقل من شريط التكافؤ إلى شريط التوصيل عند درجات الحرارة العادية، إذ تكون الطاقة الحرارية المكتسبة كافية للإلكترونات للقفز فوق الفجوة الطاقية، وتزداد هذه الأعداد مع ارتفاع درجة الحرارة. كما يمكن أيضًا للضوء الساقط على المادة أن يُحدث نفس النتيجة إذا كانت طاقة الفوتونات كافية

للتغلب على الفجوة الطاقية (أي $\hbar\omega \geq E_g$). ويؤدي انتقال الإلكترونات من شريط التكافؤ إلى شريط التوصيل إلى ترك حالات خالية في شريط التكافؤ أطلقنا عليها أسم "الثقوب"، وكلا النوعين من الجسيمات (الإلكترونات والثقوب) يساهم في عملية توصيل التيار الكهربائي. والمواد التي تتصف بهذه الصورة ($E_g \approx 1eV$) هي "أشباه الموصلات".

ومن الصفات الخاصة التي تُميز هذه المواد عن الفلزات أنه يمكن تغيير معامل التوصيل الكهربائي لها بشكل كبير بإضافة كميات محدودة من مواد أخرى تسمى الشوائب (Impurities). ونوع هذه الشوائب هو الذي يجعل غالبية النواقل من الإلكترونات (n) أو من الثقوب (p). وتعتبر هذه الخاصية هامة جدًا في عمل الأجهزة والأدوات الإلكترونية المُصنّعة من هذه المواد.

ومن أشهر المواد شبه الموصلة العنصران: السيلكون (Si) والجرمانيوم (Ge) وهما رباعيا التكافؤ، والبناء البلوري لهما من النوع الماسي (Diamond structure). أما المركبات شبه الموصلة فتتكون من النوع AB حيث A عنصر ثلاثي التكافؤ، B عنصر خماسي التكافؤ وتسمى هذه المركبات بالمركبات (III–V) الثلاثية الخماسية. ومن الأمثلة عليها:

InSb, GaAs, InP, AlSb. : (III–V)

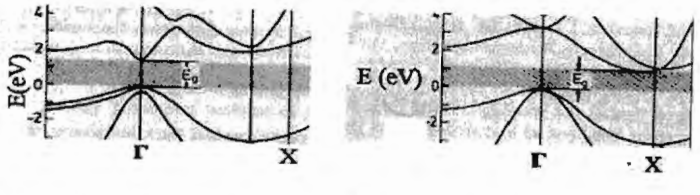
أما إذا كان A عنصرًا ثنائي التكافؤ، B سداسي التكافؤ فإنها تسمى المركبات (II–VI) الثنائية السداسية، ومن الأمثلة عليها:

ZnS, CdSe, PbTe : (II–VI)

وإليك قائمة تبين قيمة الفجوة الطاقية ونوعها لبعض هذه المواد:

المادة	$E_g(0K)$	$E_g(300K)$	النوع
Si	1.17eV	1.12eV	Indirect
Ge	0.78	0.66	Indirect
InSb	0.24	0.17	Direct
GaAs	1.52	1.43	D
InP	1.42	1.35	D
CdSe	1.84	1.74	D
ZnS	3.90	3.60	
PbTe	0.30	0.19	D

ويتضح من هذه القائمة خاصية هامة للفجوة الطاقية بين شريط التكافؤ وشريط التوصيل، وهي أن حجم هذه الفجوة يعتمد على درجة الحرارة، والفجوة تضيق مع زيادة درجة الحرارة. ويظهر أيضاً بأن الفجوة الطاقية إما أن تكون مباشرة (Direct) أو غير مباشرة (Indirect). وتكون الفجوة مباشرة عندما تقع أعلى نقطة في شريط التكافؤ وأدنى نقطة في شريط التوصيل عند نفس النقطة في فضاء k. ولكن إذا وقعتا عند نقطتين مختلفتين في فضاء k فإن الفجوة تكون غير مباشرة. والفجوة في كل من عنصري السيلكون والجرمانيوم هي فجوة غير مباشرة، إذ تقع النقطة الأولى عند k = [000]، بينما تقع النقطة الثانية في الاتجاه [111] للجرمانيوم وفي الاتجاه [100] للسيليكون (أنظر الشكل 10.1)



(a) الفجوة المباشرة (Direct)　　(b) الفجوة غير المباشرة (Indirect)

الشكل (10.1)

وعليه فإن قيم المتجه الموجي $\bar{k}$ للإلكترونات الأدنى طاقة في شريط التوصيل تقع في الاتجاه [111] للجرمانيوم وفي الاتجاه [100] للسيليكون. وضمن هذه الصورة فإن السطوح المتساوية الطاقة لهذه الإلكترونات يمكن تمثيلها بشكل تقريبي على هيئة قطع ناقص (ellipsoid) ثلاثي الأبعاد حول هذين الاتجاهين، أي على النحو

$$E(k) = \hbar^2\left[\frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_t} + \frac{k_z^2}{2m_l}\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.1)$$

حيث اعتبرت النقطة الدنيا في شريط التوصيل هي نقطة الصفر

حيث تمثل m_t الكتلة الفعالة للإلكترونات في الاتجاه المعامد للاتجاه [111] او [100]

m_l الكتلة الفعالة للإلكترونات في الاتجاه الطولي الموازي لمحور القطع الناقص.

ومن القياسات في تجارب الرنين السيكلوتروني فإن قيمة هذه الكتل الفعالة بالنسبة لكتلة الإلكترون الحر تساوي:

	m_t	m_l
Si	0.19	0.98
Ge	0.082	1.57

10–1 كثافة النواقل الكهربائية /السلوك الذاتي

Carrier Density / Intrinsic behavior

ذكرنا أن معامل التوصيل الكهربائي لأشباه الموصلات يساوي صفرًا عند درجة الصفر (T = 0) المطلق إذ يكون شريط التوصيل خاليًا من الإلكترونات، ثم يزداد معامل التوصيل مع ارتفاع درجة الحرارة بشكل سريع نتيجة إثارة

الإلكترونات وانتقالها من شريط التكافؤ إلى شريط التوصيل مجتازة الفجوة الطاقية بما تملكه من طاقة حرارية. وتترك الإلكترونات – عند انتقالها إلى شريط التوصيل – ثقوبًا خلفها في شريط التكافؤ، وتساهم هذه الثقوب أيضًا في عملية التوصيل. وهكذا عندما يكون وجود النواقل ناشئًا فقط عن إثارة الإلكترونات من شريط التكافؤ إلى شريط التوصيل فإن عملية التوصيل تسمى بـ"عملية التوصيل الذاتي" (Intrinsic conduction). وقد تكون الشوائب الموجودة في بلورات المادة شبه الموصلة مصدرًا آخرًا للإلكترونات أو للثقوب خاصةً عند درجات الحرارة المنخفضة نسبيًا، ولكن كثافة هذه الشوائب قليلة جدًا بالمقارنة مع الإلكترونات الذاتية، ونستطيع إهمالها عند معالجة التوصيل الذاتي عند الدرجات العادية. وسوف نعود إلى معالجة أثر هذه الشوائب ودرجة تركيزها على أعداد الإلكترونات والثقوب داخل المادة في البند القادم.

وبسبب "عملية التوصيل الذاتي" في أشباه الموصلات، يمكن أن تُعزى الزيادة السريعة في معامل التوصيل إلى الزيادة الحاصلة في كثافة النواقل الكهربائية مع ارتفاع درجة الحرارة. وتختلف هذه الصورة في أشباه الموصلات بشكل واضح عن نظيرتها في الفلزات حيث تكون كثافة النواقل كبيرة وثابتة ويكون اعتماد معامل التوصيل على درجة الحرارة مرتبطًا بشكل كلي مع التغير في زمن التراخي τ بين التصادمات.

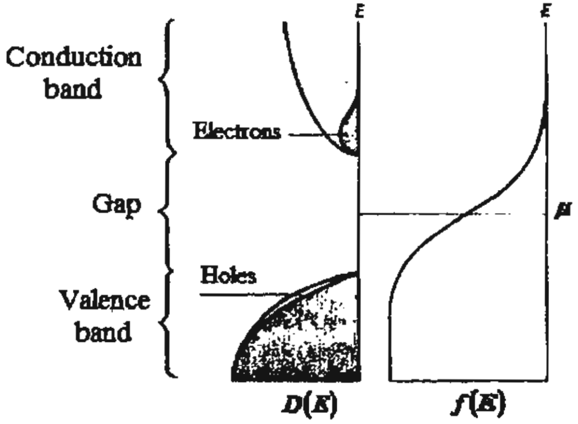
وضمن إطار السلوك الذاتي (Intrinsic behavior) لأشباه الموصلات، فإن أعداد الإلكترونات والثقوب في وحدة الحجوم عند درجة حرارة معينة (T) تخضع لتوزيع فيرمي–ديراك الاحصائي. ولكن أين نضع مستوى فيرمي (μ)؟ وفي العادة فإن مستوى فيرمي يكون هو الحد الفاصل بين الحالات المملوءة بالإلكترونات والحالات الخالية منها، ولكن هناك فجوة طاقية في أشباه الموصلات بين المستويات

المملوءة بالإلكترونات والمستويات الخالية. ولذا فإنا نفترض بأن μ تقع ضمن هذه الفجوة الطاقية وعلى مسافة μ فوق أعلى نقطة في شريط التكافؤ (أنظر الشكل 10.2).

ومن المعروف أن دالة فيرمي تعطى بالعلاقة

$$f(E)=\frac{1}{e^{(E-\mu)/k_BT}+1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.2)$$

وهي تمثل احتمالية أشغال المستوى الذي طاقته تساوي E.



الشكل (10.2)

ويمكن أن نفترض بأن $(E-\mu)>>k_BT$ حيث تقع E ضمن شريط التوصيل، كما أن عرض دالة فيرمي حول μ هو من رتبة ($\approx 2k_BT$) داخل الشريط.

وعليه فإن دالة فيرمي للإلكترونات داخل شريط التوصيل تصبح

$$f(E)\approx e^{-(E-\mu)/k_BT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.3)$$

وحتى نحسب أعداد الإلكترونات في شريط التوصيل، فإن كثافة الحالات المتوفرة في الشريط D(E) للإلكترونات في وحدة الحجوم تعطى بالعلاقة

$$D(E)=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}E^{1/2}$$

وحيث أن طاقة الإلكترونات داخل الشريط تساوي:

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m_e^*}+E_c$$

فإن كثافة الحالات ضمن الشريط تساوي:

$$D_c(E)=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E-E_c)^{1/2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (10.4)$$

وبناء على ما تقدم فإن كثافة الإلكترونات (عددها في وحدة الحجوم) في شريط التوصيل تساوي:

$$n=\int_{E_c}^{\infty}D_c(E)f(E)dE$$

$$n=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_{E_c}^{\infty}(E-E_c)^{1/2}e^{-(E-\mu)/k_BT}\,dE$$

$$=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\cdot e^{\mu/k_BT}\int(E-E_c)^{1/2}e^{-E/k_BT}\,dE$$

وبالتعويض $x=\frac{E-E_c}{k_BT}$ نجد أن:

$$n=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}(k_BT)^{3/2}\ e^{(\mu-E_c)/kT}\int_0^{\infty}x^{1/2}e^{-x}\,dx\ .$$

وحيث أن التكامل $\int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$ فإن العدد n يساوي:

$$n = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{(\mu - E_c)/kT} \quad \text{.................... (10.5)}$$

وبنفس الطريقة يمكن حساب أعداد الثقوب في شريط التكافؤ إذ أن طاقة الثقب E داخل الشريط هي أقل من قمة الشريط:

$$E = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_h^*}$$

كما أن احتمال وجود ثقب عند الطاقة E داخل الشريط يساوي:

$$f_h = 1 - f_e(E) \quad \text{.................... (10.6)}$$

وبافتراض أن $(\mu - E) >> k_B T$ فإن:

$$f_h \approx e^{(E-\mu)/k_B T}$$

أي أن كثافة الثقوب في شريط التكافؤ تساوي:

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} D_h(E)\, f_h(E)\, dE$$

$$= \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2 m_h^*}{h^2}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{E_v} (E_v - E)^{1/2} e^{(E-\mu)/kT} dE \qquad E < E_v$$

وبإجراء التكامل على النحو المبين أعلاه، نجد أن:

$$p = 2\left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{(E_v - \mu)/k_B T} \quad \text{.................... (10.7)}$$

إن المعادلتين (10.5) و(10.7) لتحديد كثافة الإلكترونات n وكثافة الثقوب p لا تتأثران بوجود بعض الشوائب في المادة لأن تركيز هذه الشوائب قليل جدًا

($\leq 0.1\%$) ووجودها لا يؤثر على شكل شريط التوصيل ولا على شريط التكافؤ. كما أن كثافة الحالات D(E) داخل الشريطين لا يطرأ عليها أي تعديل.

وبضرب المعادلتين لكل من p و n نحصل على:

$$np = 4\left(\frac{2\pi\, k_B T}{\hbar^2}\right)^3 \left(m_e^* \, m_h^*\right)^{3/2} e^{-E_g/k_B T} \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\; (10.8)$$

حيث $E_g = E_c - E_v$ هي الفجوة الطاقية.

وبما أن إثارة الإلكترون إلى شريط التوصيل يخلق ثقبًا في شريط التكافؤ فإن أعداد الإلكترونات n تساوي أعداد الثقوب، أي أن هذين النوعين من النواقل يتكونان على هيئة أزواج. ولو رمزنا للكثافة العددية لكل نوع بالرمز n_i (Intrinsic concentration) فإن:

$$n_i^2 = np \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\; (10.9)$$

وبالتالي فإن:

$$n_i = 2\left(\frac{2\pi\, k_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left(m_e^* \, m_h^*\right)^{3/4} e^{-E_g/2k_B T} \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\; (10.10)$$

ويظهر لنا من هاتين المعادلتين (10.10)، (10.9) بأن حاصل ضرب $np = n_i^2$ لا يعتمد على مستوى فيرمي μ ، بل هو مرتبط بالفجوة الطاقية للمادة والكتلة الفعالة في كل من الشريطين. ولذا فإن العلاقة (10.9) هي ذات طبيعة عامة وتنطبق سواء كانت المادة نقية أو تحتوي على نسبة معينةمن الشوائب. أي أن كثافة الإلكترونات والثقوب تخضع لما يسمى بقانون التفاعل الكتلي (Law of mass action) فإذا ما أزدادت كثافة الإلكترونات n نتيجة وجود بعض الشوائب مثلاً، فإن كثافة الثقوب p يجب أن تقل حتى يبقى حاصل الضرب np ثابتًا.

ولو وضعنا كلاً من العدد n (معادلة 10.5) أو العدد p (معادلة 10.7) مساويًا للعدد n_i (معادلة 10.10) لوجدنا أن

$$\mu = E_v + \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}k_B T \ln\frac{m_h^*}{m_e^*} \qquad (10.11)$$

ومن الواضح من هذه النتيجة أن μ تقع في منتصف الفجوة الطاقية ($\mu = \frac{1}{2}E_g$) عندما تكون T = 0 ، ولا تختلف كثيرًا عن هذا الوضع عند درجات الحرارة العادية لأشباه الموصلات ذات التوصيل الذاتي (Intrinsic Semiconductors). ولكن μ قد تتحرك من منتصف الفجوة إلى أعلى أو إلى أسفل إذا اختلفت قيمة m_h^* كثيرًا عن قيمة m_e^*. ولكن المسافة التي تتحركها عن نقطة المنتصف تبقى صغيرة خاصة إذا كانت $E_g >> k_B T$ وهو شرط يتحقق في جميع أشباه الموصلات تقريبًا. ومن ذلك نرى بأن افتراضنا أن μ تقع ضمن الفجوة الطاقية عندما بدأنا بحساب الأعداد n, p هو افتراض مقبول.

وبالعودة إلى المعادلتين (10.5)، (10.7)، ثم عوضنا فيهما بأن T = 300K، وأن $m_e^* = m_h^* = m$ حيث m كتلة الإلكترون الحر فإنا نحصل على:

$$n = 2.5\times10^{19}\, e^{(\mu - E_c)/k_B T}\ cm^{-3}$$

$$p = 2.5\times10^{19}\, e^{(E_v - \mu)/k_B T}\ cm^{-3}$$

وبالتالي فإن الكثافة العددية الذاتية n_i يمكن كتابتها على النحو:

$$n_i = 2.5\times10^{19}\left(\frac{m_e^*}{m}\right)^{3/4}\left(\frac{m_h^*}{m}\right)^{3/4}\left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}\ cm^{-3} \qquad (10.12)$$

10–2 الشوائب في أشباه الموصلات

(*Impurities in Semiconductors*)

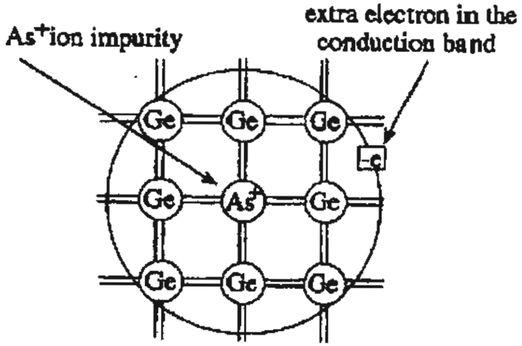
إن الكثافة العددية الذاتية للنواقل الكهربائية، n_i، والتي يمكن حسابها من المعادلة (10.12) عند درجة حرارة الغرفة (300K) ليست كبيرة، فهي تساوي $1.5\times10^{10}\ cm^{-3}$ لمادة السيليكون وتساوي $n_i=5\times10^{7}\ cm^{-3}$ لمادة GaAs. وهذه الأعداد ليست كافية للحصول على تيار كهربائي مناسب لعمل الأجهزة المصنعة من أشباه الموصلات. ومن الممكن الحصول على أعداد نواقل أكبر كثيرًا من n_i بإضافة (doping) بعض الشوائب الفاعلة كهربائيًا إلى المادة شبه الموصلة، بحيث توفر هذه الشوائب مصدرًا آخر لوجود الإلكترونات أو الثقوب. وعند تصنيع بلورات المواد شبه الموصلة تجاريًا يصعب التخلص التام من الشوائب وتبقى هذه الشوائب موجودة بمعدل $10^{15}\rightarrow10^{16}\ atoms-cm^{-3}$ عند درجة حرارة الغرفة. ولو اعطت كل ذرة من ذرات هذه الشوائب إلكترونًا أو ثقبًا فإنها بذلك توفر كثافة عددية للنواقل الكهربائية أكبر كثيرًا من الكثافة العددية الذاتية. ويمكن زيادة هذه الأعداد من خلال زيادة كثافة ذرات الشوائب داخل المادة، أي بإضافة (أو زراعة) ذرات الشوائب داخل المادة.

ويؤدي وجود هذه الشوائب داخل المادة إلى زيادة أعداد النواقل الكهربائية إما بتحرير الإلكترونات وانتقالها إلى شريط التوصيل، أو بقبول الإلكترونات من شريط التكافؤ وخلق الثقوب فيه. أي أن هذه الشوائب نوعان:

نوع يمنح الإلكترونات للبلورة بتحريرها لتنتقل إلى شريط التوصيل، ويسمى هذا النوع بالذرات المانحة (Donors).

ونوع آخر يقبل الإلكترونات (يأخذها) من شريط التكافؤ، ويسمى هذا النوع بالذرات القابلة (Acceptors).

وتوجد الذرات المانحة داخل البلورة شبه الموصلة عندما تحل ذرة خماسية التكافؤ (مثل P, As, Sb) محل إحدى ذرات الجرمانيوم رباعية التكافؤ. وحتى تندمج الذرة خماسية التكافؤ في الشبيكة البلورية لمادة الجرمانيوم فإنها تحتاج إلى أربعة من إلكتروناتها لتشارك في الروابط الأربعة مع ذرات الجرمانيوم المجاورة، ويصبح الإلكترون الخامس لا مكان له في هذه الروابط. ولكنه يبقى داخل البلورة مرتبطًا ارتباطًا ضعيفًا مع الذرة المانحة التي حلت محل ذرة (Ge) وأصبحت تحمل شحنة موجبة. وهذه الصورة للذرة المانحة تشبه صورة الذرة الهيدروجينية: نواة تحمل شحنة موجبة واحدة في المركز ويدور حولها إلكترون التكافؤ الخامس في وسط مادي (مادة الجرمانيوم) أنظر الشكل (10.3).



الشكل (10.3): تمثيل وجود ذرة مانحة خماسية التكافؤ داخل بلورة الجرمانيوم.

ويمكن لهذه الذرة شبه الهيدروجينية أن تتأين ويتحرر الإلكترون ليتحرك بحرية داخل البلورة، أي -بلغة أخرى- أن ينتقل إلى شريط التوصيل. ولحساب طاقة الإثارة وطاقة التأين لهذا الإلكترون المرتبط ارتباطًا ضعيفًا مع الذرة الأم فإننا نستخدم العلاقة المعروفة لمستويات الطاقة لذرة الهيدروجين مع الأخذ بعين الاعتبار ما يلي:

- يتحرك الإلكترون داخل بلورة (الجرمانيوم) ولذا يجب استخدام الكتلة الفعالة m^* بدلاً من الكتلة الحرة m للإلكترون.

- وحيث أنه يتحرك داخل وسط مادي فإن طاقة كولم تصبح $\frac{e^2}{\in r}$ بدلاً من $\frac{e^2}{r}$ حيث $\in$ هو ثابت العزل لمادة الجرمانيوم.

- وحيث أن مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين تعطى بالعلاقة:

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{e^4 m}{\left(4\pi \in_\circ \hbar\right)^2}\frac{1}{n^2} \approx -\frac{13.6}{n^2} eV$$

فإن طاقة الإلكترون المرتبط مع الذرة المانحة تعطى بالمعادلة

$$E_d = -\frac{13.6}{n^2}\cdot\left(\frac{m^*}{m}\right)\cdot\frac{1}{\in^2} eV \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.13)$$

كما أن نصف قطر مدار هذا الإلكترون حول الذرة المانحة يساوي

$$r_d = a_B\left(\frac{m}{m^*}\right)\in \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.14)$$

حيث a_B هو نصف قطر بور لذرة الهيدروجين ($a_B \approx 0.51 A^\circ$). وعلى سبيل المثال فإن قيم هذه الكميات لمادة الجرمانيوم مثلاً تساوي

(طاقة التأين) $E_d \approx 10\,meV$

(نصف قطر المدار) $r_d \approx 40 A^\circ$

حيث عوضنا:

$\in = 16$ ، $\frac{m^*}{m} \approx 0.2$ ، n = 1.

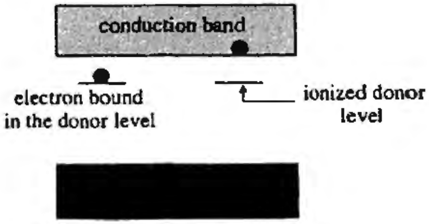
أما لمادة السيليكون ($\frac{m^*}{m} \approx 0.3$ و $\in = 12$) فإن هذه القيم تساوي:

. $r_d \approx 20A^\circ$ ، $E_d \approx 40 meV$

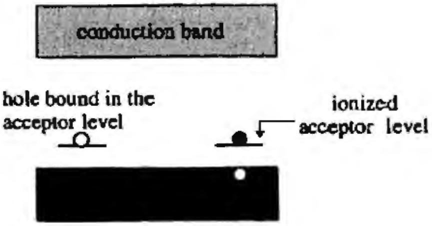
وهكذا فإن طاقة الربط للإلكترون الخامس في الذرة المانحة صغيرة جدًا بالمقارنة مع الفجوة الطاقية ، ولذلك فمن السهل أن ينفصل هذا الإلكترون عن الذرة المانحة وينتقل إلى شريط التوصيل عند حصوله على طاقة حرارية (k_BT) من رتبة E_d. وعليه فإن مستوى طاقة الربط يقع على مسافة صغيرة جدًا (10 – 40 meV) من قاع شريط التوصيل (انظر الشكل 10.4a).

أما السحابة الإلكترونية لهذا الإلكترون الخامس فتغطي حجمًا في البلورة يساوي $\frac{4\pi}{3} r_d^3$ ، ويشتمل هذا الحجم على حوالي ألف (10^3) من ذرات الجرمانيوم أو السيليكون –وهو حجم كبير نسبيًا.

(a)



(b)



الشكل (10.4)

لقد وصفنا الذرة المانحة خماسية التكافؤ، أما إذا كانت الذرة الشائبة ثلاثية التكافؤ (مثل B, Ga, In) فإن اندماجها في البناء البلوري لمادة الجرمانيوم أو السيليكون يقتضي أن تحصل على إلكترون رابع لأن أحد الروابط الأربعة مع الذرات المجاورة ينقصه إلكترون. أي أن هذه الذرة ثلاثية التكافؤ تشبه أيونًا سالبًا يرتبط معه ثقب موجب. ولكن هذا الثقب الموجب لا يبقى قريبًا من الذرة الشائبة، إذ ينتقل إلى ذرات أخرى من الجرمانيوم أو السيليكون التي تعطي بدورها إلكترونًا للمكان الخالي. وعليه فإن الثقب يحوم حول الأيون السالب (الذرة الشائبة) أنظر الشكل (10.4b)، ولتحرير هذا الثقب من ارتباطه مع الأيون السالب ليصبح حرًا داخل شريط التكافؤ نحتاج إلى طاقة E_a يمكن حسابها باعتماد نموذج الذرة الهيدروجينية كما فعلنا في حالة الذرة المانحة الخماسية. وهذه الطاقة E_a هي من نفس رتبة E_d في حالة الذرة الشائبة الخماسية. والفرق بينهما يعتمد على الفرق بين الكتلة الفعالة للثقب m_h^* في شريط التكافؤ والكتلة الفعالة للإلكترون m_e^* في شريط شريط التوصيل.

وتسمى الذرات الشائبة ثلاثية التكافؤ بالذرات القابلة (Acceptors) لأنها تأخذ إلكترونًا من شريط التكافؤ، ولهذا فإن مستوى طاقة الربط للثقب حول الأيون السالب يكون قريبًا جدًا من قمة شريط التكافؤ.

يتضح لنا مما تقدم بأن الشوائب الفاعلة في أشباه الموصلات تشكل مصدرًا للنواقل الكهربائية (الإلكترونات في شريط التوصيل والثقوب في شريط التكافؤ) لأن الطاقة اللازمة لتحرير الإلكترونات أو الثقوب صغيرة جدًا بالمقارنة مع الفجوة الطاقية E_g. وتقع مستويات الطاقة لهذه الشوائب داخل الفجوة الطاقية وعلى مسافة قريبة جدًا من حافة شريط التوصيل للإلكترونات، وعلى مسافة مشابهة من حافة شريط التكافؤ للثقوب. وهي مستويات محددة المواقع توجد حيث توجد ذرات

الشوائب. وتبقى هذه المستويات غير متصلة ما دامت الكثافة العددية لذرات الشوائب منخفضة نسبيًا. ولكن إذا أزدادت هذه الكثافة واصبحت المسافة بين ذرات الشوائب قريبة من $2r_d$ فإن السحب الإلكترونية (أو سحب الثقوب) تتداخل فيما بينها وعندئذٍ فإن مستويات الطاقة تتحد مشكلة ما يسمى بشريط الشوائب (Impurity band). وتقدر الكثافة العددية للشوائب التي يحصل عندها ذلك بحوالي ($10^{18} \rightarrow 10^{19} cm^{-3}$) وتسمى بالكثافة الحرجة. ولكننا لن نتابع هذا الموضوع، وسنكتفي في معالجتنا بالافتراض بأن الكثافة العددية للشوائب دائمًا أصغر كثيرًا من الكثافة الحرجة.

10–2–1 كثافة النواقل ومستوى فيرمي في أشباه الموصلات المحتوية على الشوائب

Carrier density and Fermi level in Doped Semiconductors

عندما تحتوي المادة شبه الموصلة على الشوائب بتركيز معين فإن مستوى فيرمي μ يتغير موضعه داخل الفجوة الطاقية مع تغير درجة الحرارة ومع الكثافة العددية للشوائب وطاقة تأينها، وسنحاول إيجاد علاقة تحدد موضع μ كما فعلنا في المعادلة (10.11). وسوف نستخدم الرموز التالية:

الكثافة العددية للذرات المانحة $\longrightarrow$ N_d

الكثافة العددية للذرات المانحة غير المتأينة $\longrightarrow$ n_d

(أي التي تحتفظ بإلكترونها الخامس)

الكثافة العددية للذرات المانحة المتأينة $\longrightarrow$ $N_d - n_d = N_d^+$

حيث أن بعض الذرات يكون متأينًا (N_d^+) وتعطي إلكترونات إلى شريط التوصيل، والبعض الآخر يبقى متعادلاً (n_d)، وتعتمد النسبة بينهما على دالة التوزيع عند درجة الحرارة المعينة.

لقد رأينا في البند السابق بأن أعداد الإلكترونات الذاتية (n_i) من المعادلة (10.12) تساوي تقريباً $10^{10}\ cm^{-3}$ في السيليكون وتساوي $10^{13}\ cm^{-3}$ في الجرمانيوم عند درجة حرارة الغرفة (300K). وهذه أعداد صغيرة بالمقارنة مع كثافة أعداد ذرات الشوائب. وعلى سبيل المثال فإن عدد ذرات الجرمانيوم في السم^3 الواحد يساوي $4.4\times10^{22}\ cm^{-3}$ ، ولو كانت درجة تركيز الشوائب تساوي (10^{-6}) 1ppm من عدد ذرات الجرمانيوم لكان لدينا $4.4\times10^{16}\ cm^{-3}$ ذرة شائبة. ولو تأين من هذه الذرات الشائبة 1٪ (10^{-2}) لكان عدد الإلكترونات المتوفرة من هذه الذرات الشائبة لشريط التوصيل يساوي $4.4\times10^{14}\ cm^{-3}$ ، وهو عدد يفوق عدد الإلكترونات الذاتية بعشرة أضعاف، أي أن الإلكترونات الحرة التي توفرها الشوائب هي التي تمثل غالبية النواقل، ونستطيع أن نفترض أن $n >> n_i$ عند درجات الحرارة العادية. وعليه وبالاعتماد على المعادلة (10.9) فإن كثافة الثقوب p تنخفض بشكل ملموس. ويمكن القول بأن زيادة أعداد الإلكترونات من الذرات المانحة المتأينة يؤدي إلى خفض أعداد الثقوب (إذ يتحد جزء من هذه الإلكترونات مع الثقوب في شريط التكافؤ)، كما نستطيع بشكل تقريبي أن نحدد أعداد الإلكترونات بالعلاقة:

$$n \approx N_d^{*} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.15)$$

كما أن أعداد الذرات غير المتأينة تساوي:

$$n_d = N_d\, f\left(E_g - E_d\right) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.16)$$

لأن أعداد الذرات غير المتأينة يساوي أعداد الإلكترونات التي لها طاقة تساوي $\left(E_g - E_d\right)$ (انظر الشكل 10.4)، f دالة فيرمي، E_d طاقة التأين للذرة المانحة، وهكذا فإن:

$$n_d = N_d \frac{1}{e^{(E_g - E_d - \mu)\beta} + 1} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.17)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

وحيث أن:

$$n \approx N_d^+ = N_d - n_d$$

فإن:

$$n = N_d \frac{1}{e^{(\mu - E_g + E_d)\beta} + 1} \quad \text{..................... (10.18)}$$

ومن المعروف بأن μ تقع بين مصدر الإلكترونات والحالات المستقبلة لها في شريط التوصيل. أي أن μ يجب أن تقع بين مستويات الذرات المانحة وقاع شريط التوصيل وذلك عندما تكون أعداد الإلكترونات القادمة من الشوائب هي المسيطرة. وعليه فإن:

$$(\mu - E_g + E_d) > 0 \text{, and } \mu > E_g - E_d$$

وبالتالي فإن المعادلة (10.18) تصبح عند درجات الحرارة المنخفضة كما يلي:

$$n = N_d\, e^{-\beta(\mu - E_g + E_d)} \quad \text{..................... (10.19)}$$

وباستخدام العلاقة (10.5) التي تعطي عدد الإلكترونات في شريط التوصيل $n = n_0\, e^{\beta(\mu - E_g)}$ حيث $n_0 = 2.5 \times 10^{19}\, cm^{-3}$ فإننا نحصل على:

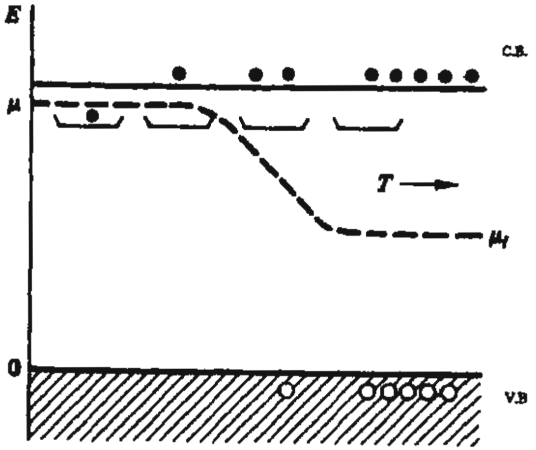
$$n = n_0\, e^{\beta(\mu - E_g)} = N_d\, e^{-(\mu - E_g + E_d)\beta} \quad \text{..................... (10.20)}$$

ومن هذه العلاقة نحصل على:

$$\mu = E_g - \frac{1}{2} E_d + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{N_d}{n_0} \quad \text{..................... (10.21)}$$

أي أن مستوى فيرمي يقع في منتصف المسافة بين مستويات الذرات المانحة وقاع شريط التوصيل عندما تكون T = 0. وبذلك فإن مساهمة ذرات الشوائب في توفير

الإلكترونات هي المساهمة الكبرى عند درجات الحرارة المنخفضة. وعندما ترتفع درجات الحرارة فوق الدرجات العادية بحيث تزداد أعداد الإلكترونات الذاتية (n_i) فوق أعداد إلكترونات الشوائب فإن مستوى فيرمي ينزل إلى منتصف الفجوة الطاقية ($\mu = \frac{1}{2}E_g$) كما مر معنا سابقاً. ويبين الشكل (10.5) كيفية تغير موضع μ مع أرتفاع درجة الحرارة.



الشكل (10.5): تغير موضع مستوى فيرمي مع زيادة درجة الحرارة لمادة شبه موصلة فيها شوائب من الذرات المانحة.

وبالعودة إلى العلاقة (10.20) وإعادة ترتيبها نجد أن:

$$e^{2(\mu-E_g)\beta} = \frac{N_d}{n_0}\, e^{-\beta E_d}$$

وبالتالي فإن:

$$n = n_0\, e^{(\mu-E_g)\beta} = n_0\left(\frac{N_d}{n_0}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\beta\frac{E_d}{2}}$$

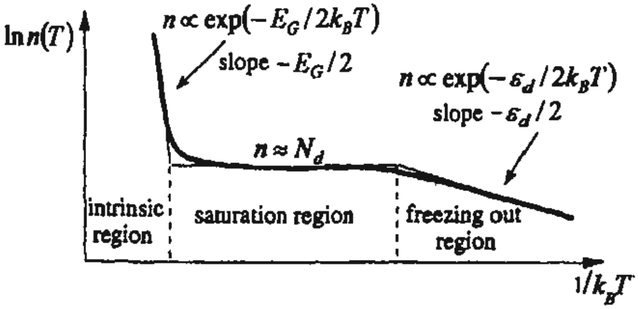
$$n=\left(n_0N_d\right)^{1/2}e^{-\beta\frac{E_d}{2}} \quad\text{.................... (10.22)}$$

وهذه نتيجة صحيحة عند إهمال أعداد الثقوب p وعندما تكون الشوائب القابلة (acceptors) قليلة جدًا أو غير موجودة. ويتضح من هذه العلاقة (10.22) بأن أعداد الإلكترونات تزداد أسيًا مع أرتفاع درجة الحرارة، ولو رسمنا $\ln n$ against $\frac{1}{k_BT}$ لحصلنا على خط مستقيم ميله يساوي $E_d/2$. ويستمر العدد n في الزيادة إلى أن تتأين جميع الذرات المانحة وعندئذ تبقى قيمة n ثابتة ويحصل هذا التأين التام لجميع الذرات عندما تكون درجة الحرارة $E_g >> k_BT > E_d$، وفي هذا المدى وبالرجوع إلى المعادلة (10.20)، فإن العدد n يساوي

$$n=n_0\,e^{(\mu-E_g)\beta}\approx N_d \quad\text{.................... (10.23)}$$

وتسمى هذه المنطقة التي يثبت فيها عدد النواقل ذات الأغلبية (majority) $n\cong N_d$ **بمنطقة الإشباع وفيها تكون جميع الذرات متأينة**، وتكون درجة الحرارة متوسطة بحيث لا يزال $n_i << N_d$. وعلى سبيل المثال فإن $n_i\approx 10^{10}\,cm^{-3}$ للسيليكون عندما T = 300K، بينما تكون $N_d\approx 10^{14}\,cm^{-3}$. وهكذا فإن $n\approx 10^{14}\,cm^{-3}$ وبذلك يكون تركيز الثقوب $p\approx 10^{6}\,cm^{-3}$ باستخدام المعادلة (10.9). أي أن أعداد النواقل ذات الأغلبية أكبر من أعداد النواقل ذات الأقلية (minority) بمئة مليون (10^8) مرة.

ثم إذا رُفعت درجة الحرارة إلى أكبر من قيمتها في منطقة الإشباع بحيث أصبحت $k_BT\approx E_g$ فإن الطاقة الحرارية تصبح كافية لإثارة الإلكترونات في شريط التكافؤ لتنتقل إلى شريط التوصيل ويصبح العدد n_i أكبر كثيرًا من أعداد الشوائب $n_i >> N_d$ وتدخل المادة في منطقة التوصيل الذاتي (Intrinsic region). أنظر الشكل (10.6).



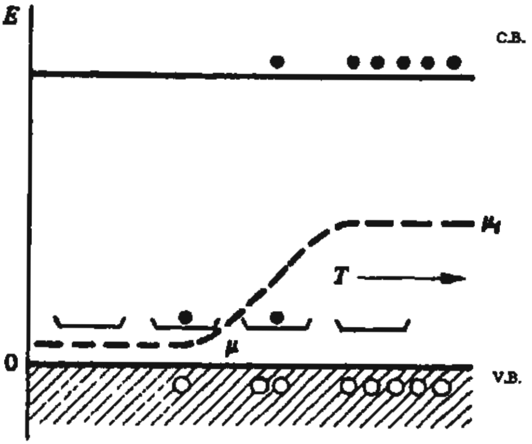
الشكل (10.6): تغير أعداد الإلكترونات مع $\frac{1}{k_BT}$ في مادة شبه موصلة من النوع n.

لقد تمت معالجة أشباه الموصلات التي تحتوي على شوائب من نوع الذرات المانحة وتكون غالبية النواقل فيها من الإلكترونات. ويطلق على هذه المواد أسم "أشباه الموصلات من النوع n" لأن النواقل فيها تحمل شحنة سالبة (n–type semiconductors). أما أشباه الموصلات التي تحتوي على شوائب من نوع الذرات القابلة وتكون غالبية النواقل فيها من الثقوب فتسمى "أشباه الموصلات من النوع p" لأن النواقل فيها تحمل شحنة موجبة (p–type semiconductors). ويمكن معالجة هذا النوع الثاني (p–type) بنفس الطريقة التي عالجنا فيها النوع الأول (n–type)، حيث يرمز إلى أعداد الذرات القابلة بالرمز N_a ولطاقة التأين E_a، ويكون موضع مستوى فيرمي بين مستويات الذرات القابلة وقمة شريط التكافؤ (أنظر الشكل 10.7). ونحصل على نتائج مشابهة مع زيادة درجة الحرارة.

أعداد الذرات القابلة $\longrightarrow N_a$

أعداد الذرات القابلة غير المتأينة $\longrightarrow n_a$

أعداد الذرات القابلة المتأينة $\longrightarrow N_a - n_a = N_a^-$



الشكل (10.7): تغير موضع مستوى فيرمي مع زيادة درجة الحرارة لمادة شبه موصلة فيها شوائب من الذرات القابلة.

وحسب دالة التوزيع الاحصائية فإن:

$$N_a^- = \frac{N_a}{e^{(E_a-\mu)\beta}+1}$$

أما إذا اشتملت المادة شبه الموصلة على النوعين من الذرات (الذرات المانحة والذرات القابلة)، فإن الأعداد n, p تعتمد على موضع مستوى فيرمي الذي يتحدد من خلال شرط التعادل الكهربائي للشحنات داخل المادة (أي تساوي الشحنات السالبة والشحنات الموجبة):

$$n + N_a^- = p + N_d^+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.24)$$

وبالتعويض عن كل حد من حدود هذه المعادلة، نحصل على معادلة يصعب حلها، ولهذا السبب لجأنا إلى الحلول التقريبية التي تعتمد على افتراض أن أحد النوعين يطغى على الآخر.

وفي ضوء ما تقدم نستطيع تعريف الأنواع التالية من أشباه الموصلات:

1- النوع الذاتي (i-type) intrinsic وفيه

$$N_d = N_a \approx 0 \qquad n = p = n_i$$

2- النوع ذو النواقل السالبة (n-type) وفيه

$$N_d \neq 0 \qquad N_a \approx 0 \qquad \rightarrow \qquad n >> p$$

3- النوع ذو النواقل الموجبة (p-type) وفيه

$$N_a \neq 0 \qquad N_d \approx 0 \qquad \rightarrow \qquad p >> n$$

4- النوع المختلط (c-type) وفيه يعوض (compensate) أحدهما الآخر، وفيه

$$N_d \neq 0 \qquad N_a \neq 0 \qquad \rightarrow \qquad n \gtrless p$$

وعندما ترتفع درجة الحرارة فوق حدٍّ معين فإن خصائص النوع الأول تصبح أكبر احتمالاً من غيرها، وهي التي تسود على غيرها. أي أن أعداد النواقل الذاتية تطغى على أعداد النواقل الآتية من الشوائب.

10-3 معامل التوصيل، ومعامل الحراك للنواقل (*Conductivity and Mobility*)

تعتبر خاصية التوصيل الكهربائي للمواد من أهم الخواص التي تجرى عليها القياسات التجريبية، خاصة في المواد شبه الموصلة؛ وذلك لأنها تعتمد على عدد النواقل (إلكترونات، ثقوب)، وعلى سرعة إنجراف هذه النواقل تحت تأثير المجال الكهربائي الخارجي. وتحت تأثير هذا المجال فإن هذه النواقل تتسارع ثم تتصادم مع الفونونات أو مع الشوائب، ثم تتسارع ثانية وهكذا، وبذلك فهي تكتسب سرعة

إنجرافية متوسطة υ مضافةً فوق السرعة الحرارية العشوائية. وتتناسب هذه السرعة مع شدة المجال الكهربائي $\vec{\mathcal{E}}$ على النحو $\vec{\upsilon} = \mu\vec{\mathcal{E}}$ ، ويسمى المقدار μ بمعامل الحراك (mobility) للإلكترون أو للثقب، وهو يمثل السرعة الإنجرافية لوحدة المجال الكهربائي، ووحدته $\frac{cm^2}{V-\sec}$. ولو رمزنا للزمن بين تصادمين متتاليين بالرمز τ فإن متوسط المسار الحر للإلكترون (المسافة التي يقطعها بين تصادم والذي يليه) يساوي $l = \upsilon\tau$.

ومن معالجتنا لمعامل التوصيل σ في الفصل الخامس حيث $\vec{J} = \sigma\vec{\mathcal{E}}$ فقد حصلنا على قيمة σ على النحو:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$$

حيث n كثافة النواقل، τ زمن التراخي، *m الكتلة الفعالة للناقل داخل البلورة. ولما كانت $J = ne\upsilon$ أيضًا، فإن معامل التوصيل الكهربائي يساوي

$$\sigma = ne\mu \quad \text{.................... (10.25)}$$

حيث $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$ وتسمى بمعامل الحراك، وهو يمثل أنواع التصادمات وأعدادها / ثانية التي تلقاها الإلكترونات والثقوب أثناء حركتها.

وحيث أن أشباه الموصلات تحتوي على نوعين من النواقل – الإلكترونات والثقوب – فإن معامل التوصيل يصبح

$$\sigma = e\left[n\mu_n + p\mu_p\right] \quad \text{.................... (10.26)}$$

حيث μ_n معامل الحراك للإلكترونات، μ_p معامل الحراك للثقوب.

ومن المعروف أن العلاقة الخطية بين التيار الكهربائي $\vec{J}$ والمجال الكهربائي $\vec{\mathcal{E}}$ (قانون أوم) تعتمد على أن تكون شدة المجال $\mathcal{E}$ منخفضة نسبيًا ($\le 10^3 \frac{V}{cm}$).

ونرى من المعادلة (10.26) بأن معامل التوصيل يعتمد على كثافة النواقل n, p وعلى معامل الحراك μ لكل منهما. وقد وجدنا كيف تعتمد كثافة النواقل n(T), p(T) على درجة الحرارة فوق مدى واسع أبتداءً من درجات الحرارة المنخفضة مرورًا بمدى الإشباع، ثم إلى درجات الحرارة العالية حيث منطقة التوصيل الذاتي (intrinsic region).

أما معامل الحراك $\mu(T)$ فإن اعتماده على درجات الحرارة مختلف باختلاف نوع التصادمات. وأكثر هذه الأنواع أهمية هو التصادمات مع الفونونات في البلورة؛ وقد بينت الحسابات النظرية للتصادم مع الفونونات بأن معامل الحراك له يعتمد على درجة الحرارة على النحو:

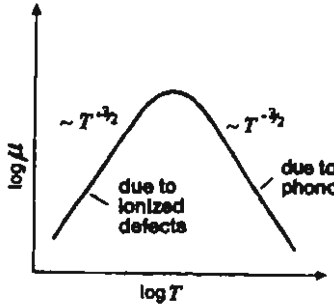
$$\mu_{ph} \sim T^{-3/2}$$

أما النوع الآخر الهام من التصادمات في أشباه الموصلات فهو تصادم النواقل مع الشوائب المتأينة (التي تحمل شحنة كهربائية)، وتدل الحسابات لهذا النوع على أن معامل الحراك له يعتمد على درجة الحرارة على النحو

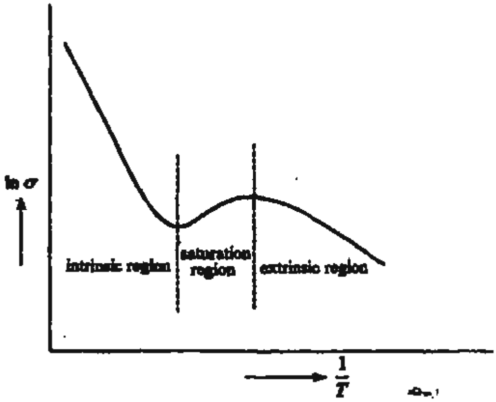
$$\mu_{Ion} \sim T^{3/2}$$

ويبين الشكل (10.8) مدى درجات الحرارة التي يكون فيه كل من النوعين أكبر أهمية من الآخر، وعندما تكون البلورة نقية (كثافة الشوائب قليلة جدًا) فإن النوع الثاني يمكن إهماله. وعند وجود الشوائب فإن أثر $\mu(T)$ يظهر في منطقة الإشباع على شكل قمة(.max) في $\sigma(T)$ وذلك لأن n(T) يكون ثابتًا في هذه المنطقة وجميع الشوائب متأينة (أنظر الشكل 10.9). ولكن هذا الأثر لا يظهر في

منطقة التوصيل الذاتي لأن n(T) يعتمد أُسيًا على درجة الحرارة في هذه المنطقة ويكون هو العامل المسيطر في معامل التوصيل $\sigma(T)$. كما أن حاصل الضرب $\mu_{ph}(T)n_i(T)$ في هذه المنطقة يجعل $\sigma(T)$ تعتمد فقط على العامل الأسي $e^{-E_g/2k_BT}$. ولو رسمنا لوغرتم نتائج القياسات لمعامل التوصيل $\ln\sigma(T)$ مع مقلوب درجة الحرارة T^{-1} لحصلنا على خط مستقيم ميله يساوي $\frac{E_g}{2k_B}$ وبذلك نجد قيمة E_g. (أنظر الشكل 10.10).

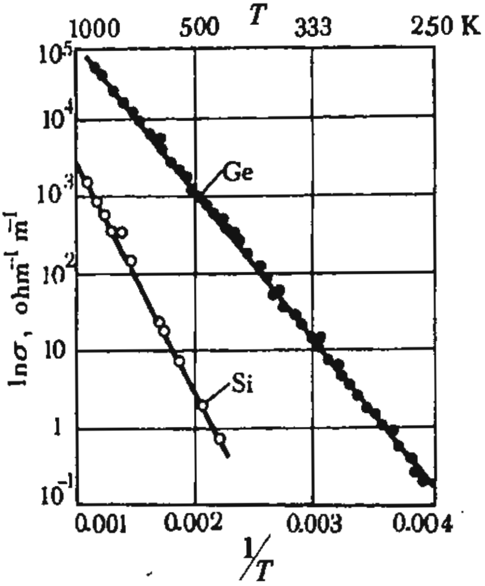


الشكل (10.8): اعتماد معامل الحراك μ على درجة الحرارة لمادة شبه موصلة.



الشكل (10.9): معامل التوصيل $\ln\sigma(T)$ واعتماده على $1/T$

لمادة شبه موصلة من النوع n.



الشكل (10.10): اعتماد معامل التوصيل σ
على درجة الحرارة في منطقة التوصيل الذاتي.

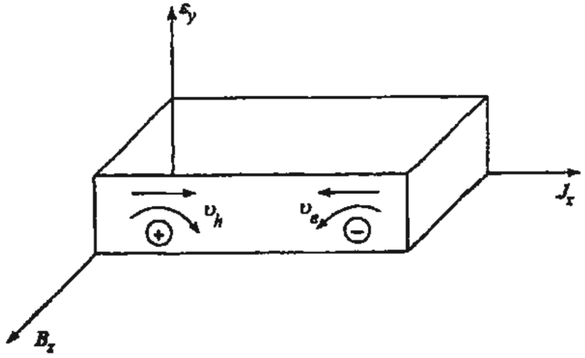
10–4 ظاهرة هول في أشباه الموصلات

لقد عرّفنا هذه الظاهرة للفلزات في الفصل الخامس، وهي تتمثل في نشوء مجال كهربائي $\mathcal{E}_y$ في المادة الموصلة التي تحمل تيارًا كهربائيًا في الاتجاه x عندما توضع تحت تأثير مجال مغناطيسي B_z في الاتجاه z.

وتعرف النسبة بين شدة المجال الكهربائي المتولد وبين حاصل ضرب المجال المغناطيسي مع التيار بأنها تساوي معامل هول (R_H) (Hall coefficient)، أي:

$$R_H = \frac{\mathcal{E}_y}{J_x B_z} \quad \text{..................} \quad (10.27)$$

وفي الفلزات تكون نواقل التيار هي الإلكترونات فقط، ومن حساب قيمة $\mathcal{E}_y$ (عندما يصبح التيار في الاتجاه y يساوي صفرًا) وجدنا أن معامل هول يساوي $R_H = \frac{1}{ne}$ حيث n عدد الإلكترونات في وحدة الحجوم. ويمكن قياس R_H من خلال قياس فرق الجهد المتولد بين وجهي العينة (ويسمى جهد هول V_H) الذي يساوي $V_H = \mathcal{E}_y \cdot b$ حيث b هو عرض العينة (أنظر الشكل 10.11). إن معامل هول R_H من الكميات الفيزيائية الهامة للمواد الصلبة، إذ من قياس قيمة R_H نحصل على عدد النواقل في وحدة الحجوم (n)، ومن معرفة إشارتها نستطيع أن نحدد نوع النواقل (إلكترونات إن كانت سالبة، أو ثقوب إن كانت موجبة).



الشكل (10.11): إنحراف الإلكترونات والثقوب تحت تأثير مجال مغناطيسي معامد لاتجاه حركتهما.

وفي أشباه الموصلات ينتقل التيار بواسطة نوعين من النواقل:

- الإلكترونات وعددها في وحدة الحجوم n ومعامل الحراك لها μ_n.
- الثقوب وعددها في وحدة الحجوم p ومعامل الحراك لها μ_p.

ومن معادلة الحركة لهذه الجسيمات

$$m\left(\frac{d\upsilon}{dt}+\frac{\upsilon}{\tau}\right)=Force=e\left(\vec{\mathcal{E}}+\vec{\upsilon}\times\vec{B}\right)$$

حيث υ هي سرعة الانجراف، τ زمن التراخي بين تصادمين متتاليين.

نجد مركبات السرعة في الاتجاهين x, y لكل من النوعين عند حالة الاستقرار ($\frac{d\upsilon}{d\tau}=0$) أي أن

$$\left.\begin{aligned}\upsilon_{xe}&=-\mu_n\mathcal{E}_x-\omega\tau\upsilon_{ye}\\ \upsilon_{ye}&=-\mu_n\mathcal{E}_y+\omega\tau\upsilon_{xe}\end{aligned}\right\}\text{.................... (10.28)}$$

للنواقل السالبة (الإلكترونات)

$$\left.\begin{aligned}\upsilon_{xh}&=-\mu_p\mathcal{E}_x+\omega\tau\upsilon_{yh}\\ \upsilon_{yh}&=-\mu_p\mathcal{E}_y-\omega\tau\upsilon_{xh}\end{aligned}\right\}\text{.................... (10.29)}$$

للنواقل الموجبة (الثقوب):

حيث:

$$\mu=\frac{e\tau}{m}\qquad \text{،}\ \omega_h=\frac{eB}{m_h}\qquad \text{،}\ \omega_e=\frac{eB}{m_e}$$

كما أن شدة التيار في الاتجاه x بسبب المجال في الاتجاه x يساوي:

$$J_x=-ne\upsilon_{xe}+pe\upsilon_{xh}\ \text{.................... (10.30)}$$

وحيث أن شدة التيار في الاتجاه y تساوي صفراً فإن:

$$J_y=-ne\upsilon_{ye}+pe\upsilon_{yh}=0\ \text{.................... (10.31)}$$

وبالتعويض من (10.28) و(10.29) في (10.31) وفي (10.30) ثم الانتباه إلى أن $\upsilon_{xe} = -\mu_n \mathcal{E}_x$ وكذلك $\upsilon_{xh} = +\mu_p \mathcal{E}_x$ (في حالة غياب B) نجد أن:

$$\mathcal{E}_y = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(n\mu_n + p\mu_p)} B_z \mathcal{E}_x \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.32)$$

وبالتعويض عن $\mathcal{E}_x$ من المعادلة (10.30) نحصل على

$$\mathcal{E}_y = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(n\mu_n + p\mu_p)^2} \cdot J_x B_z \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.33)$$

أي أن معامل هول يساوي

$$R_H = \frac{\mathcal{E}_y}{J_x B_z} = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(n\mu_n + p\mu_p)^2}$$

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{p - nb^2}{(p + nb)^2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.34)$$

حيث:

$$b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$$

ومن الواضح من هذه المعادلة بأن $R_H = \frac{-1}{ne}$ عندما تكون $p \approx 0$ (أو p << n)، كما أن $R_H = \frac{+1}{pe}$ عندما تكون $n \approx 0$ (أو n << p). وعليه فإن R_H يشتمل على إشارة النواقل وعلى عددها في وحدة الحجوم.

وهكذا يظهر من المعادلة (10.34) أن معامل هول قد يكون موجبًا وقد يكون سالبًا، حتى أن النواقل ذات الأقلية يمكن أن تحدد إشارة R_H إذا كان معامل الحراك لها كبيرًا.

ويصبح معامل هول صفرًا، ويختفي جهد هول، عندما:

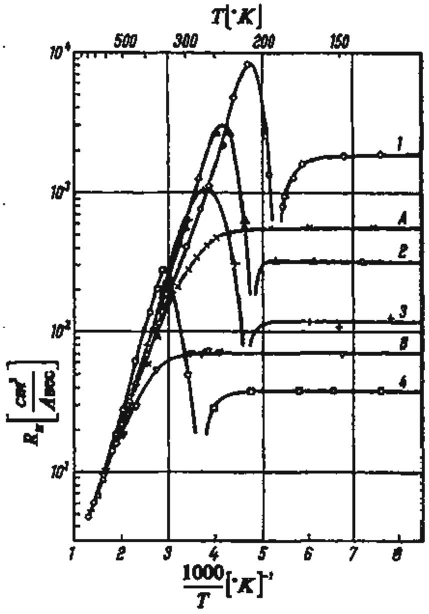
$$n\mu_n^2 = p\mu_p^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.35)$$

وفي هذه الحالة تكون محصلة الشحنات المنتقلة في الاتجاه y تساوي صفرًا، أي أن تيار الإلكترونات يكون مساويًا لتيار الثقوب في الاتجاه y، وعلينا الانتباه بأن المجال المغناطيسي B_z يحرفُ الإلكترونات والثقوب في نفس الاتجاه لأن الشحنتين مختلفتان، واتجاه السرعة للإلكترونات يعاكس اتجاهها للثقوب. وهما يتحدان معًا (recombine) عند التقائهما عند سطح البلورة مما يولد طاقة، بينما تتولد الأزواج (إلكترونات وثقوب) عند السطح المقابل نتيجة امتصاص للطاقة. وبهذه الطريقة يبقى عدد النواقل ثابتًا في البلورة.

وفي حالة أشباه الموصلات ذات التوصيل الذاتي فإن $n = p = n_i$ ونحصل من (10.34) على معامل هول يساوي:

$$R_H = \frac{1}{n_i e}\frac{(\mu_p - \mu_n)}{(\mu_p + \mu_n)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.36)$$

وحيث أن $\mu_n > \mu_p$ في معظم الحالات فإن R_H يكون سالبًا ($R_H < 0$). أما في أشباه الموصلات من النوع (n–type) حيث يكون $p >> nb^2$ فإن R_H يكون سالبًا ولكن في أشباه الموصلات من النوع (p–type) حيث يكون $p << nb^2$ فإن R_H يكون موجبًا، وعليه فإن إشارة R_H تتغير عندما تصبح $\frac{p}{n} = b^2$ وليس عندما تتساوى كثافة النوعين من النواقل ($n = p$). ويوضح الشكل (10.12) التغير في إشارة R_H لبعض العينات من مادة InSb من النوع (p–type)، وذلك لأن إشارة R_H تكون سالبة ضمن مدى التوصيل الذاتي (intrinsic range).



الشكل (10.12): معامل هول لمادة InSb من النوع p (العينات 1، 2، 3، 4)، ومن النوع n (العينات B، A) واعتماده على درجة الحرارة

ومن النتائج الأخرى لقياس R_H أننا نستطيع أن نجد معامل الحراك للنواقل من الدمج بين R_H ومعامل التوصيل σ. فعندما تكون النواقل من نوع واحد (n or p) فإن:

$$\sigma_n = -ne\mu_n \qquad \sigma_p = pe\mu_p$$

$$R_H = \frac{-1}{ne} \qquad R_H = \frac{1}{pe}$$

وعليه فإن معامل الحراك لكل نوع يساوي:

$$\mu_n = R_H \sigma_n \qquad \mu_p = R_H \sigma_p \; \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \; (10.37)$$

ومن ذلك نستطيع تعريف معامل حراك هول للنوعين معًا:

$$\mu_H = R_H \, \sigma \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.38)$$

وبالتعويض عن معامل التوصيل (10.30) ومعامل هول (10.34) نجد أن

$$\mu_H = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{n\mu_n + p\mu_p} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.39)$$

وفي حالة أشباه الموصلات ذات التوصيل الذاتي ($n = p = n_i$) فإن $\mu_H = (\mu_p - \mu_n)$ ، أي أن μ_H تكون سالبة لأن $\mu_n > \mu_p$ عادةً. وفي حالة التوصيل لنوع واحد فإن $\mu_H = \mu_n$ أو $\mu_H = \mu_p$.

10–5 الكثافة غير المنتظمة للنواقل

(*Inhomogeneous Carrier densities*)

لقد عالجنا في البنود السابقة أعداد النواقل وخواصها التوصيلية عندما تكون كثافتها منتظمة داخل المادة، أي عندما تكون كثافة الإلكترونات (عددها في وحدة الحجوم) أو كثافة الثقوب لها نفس القيمة في جميع أجزاء البلورة. وتحت تأثير مجال كهربائي خارجي فإن كثافة التيار الكهربائي تعطى بالعلاقة

$$\begin{aligned} \vec{J} &= J_e + J_p \\ &= (ne\mu_n + pe\mu_p)\vec{\mathcal{E}} \end{aligned}$$

ويسمى هذا التيار بالتيار الانجرافي (drift current)، لأن الإلكترونات والثقوب تتحرك نتيجة القوة التي يؤثر بها المجال $\vec{\mathcal{E}}$ عليها.

ولكن إذا كانت درجة تركيز الإلكترونات تختلف من نقطة إلى أخرى داخل المادة، أي أن هناك تدرّجًا (gradient) في قيمة n إذ تعتمد n على المسافة (= n

(n (x) داخل البلورة، فإن تيارًا آخر يتولد نتيجة انتشار الإلكترونات أو الثقوب من المناطق عالية التركيز إلى المناطق منخفضة التركيز، ويسمى هذا التيار بالتيار الانتشاري (diffusion current) وهو يعطى – حسب قانون فك Fick's Law – بالعلاقة:

$$\left.\begin{aligned} J_{diff} &= eD_n\nabla n \\ &= eD_n\frac{\partial n}{dx} \end{aligned}\right\} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (10.40)$$

(في بُعد واحد)

حيث D_n هو معامل الانتشار للإلكترونات

(لاحظ أن اتجاه التيار الانتشاري للإلكترونات هو نفس اتجاه التدرج ∇n)

وبناء على ذلك فإن التيار الإلكتروني الكلي يتألف من حدّين

$$\left.\begin{aligned} J_n &= J_{drif} + J_{diff} \\ &= ne\mu_n\vec{\mathcal{E}} + eD_n\nabla n \end{aligned}\right\} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (10.41)$$

ولكن معامل الحراك μ_n ومعامل الانتشار ليسا مستقلين عن بعضها، بل تربطهاعلاقة تسمى بعلاقة أينشتين نُوردُها فيما يلي.

عندما تكون المادة في حالة اتزان وهي تحت تأثير جهد كهربائي $\phi(r)$ والدائرة الكهربائية بين طرفيها مفتوحة فإن $J_n \equiv 0$ أي أن:

$$0 \equiv n\mu_n(-\nabla\phi) + D_n\nabla n \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (10.42)$$

كذلك فإن قاع شريط التوصيل يصبح تحت تأثير $\phi(r)$، على النحو:

$$E_c(r) = E_c + (-e\phi(r)) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (10.43a)$$

وحيث أن عدد النواقل في أشباه الموصلات يعطى بالعلاقة (10.5)

$$n(r)=\left(2\left(\frac{2\pi m^{*}k_BT}{h^2}\right)^{3/2}\right)e^{-(E_c(r)-\mu)/k_BT} \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.43b)$$

فإن:

$$\nabla n(r)=n(r)\frac{1}{k_BT}\left(-\nabla E_c(r)\right)$$

$$=n(r)\frac{e}{k_BT}\nabla\phi(r)$$

وبالتعويض في المعادلة (10.42)، نحصل على علاقة أينشتين لمعامل الانتشار:

$$D_n=\frac{k_BT}{e}\mu_n \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.44)$$

وبنفس الطريقة نحصل على التيار الكلي للثقوب:

$$J_p=ep\mu_p\mathcal{E}-eD_p\nabla p \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.45)$$

حيث $D_p=\frac{k_BT}{e}\mu_p$

(لاحظ أن اتجاه التيار الانتشاري للثقوب يعاكس اتجاه التدرج ∇p)

وعليه فإن مجموع التيارين للإلكترونات والثقوب يصبح:

$$J=e\left(n\mu_n+p\mu_p\right)\vec{\mathcal{E}}+e\left(D_n\nabla n-D_p\nabla p\right)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.46)$$

وتكون قيمة التيار الانجرافي من نفس رتبة التيار الانتشاري في المواد شبه الموصلة؛ أما في الفلزات فإن كثافة الإلكترونات n تكون كبيرة جداً بحيث يطغى التيار الانجرافي على التيار الانتشاري.

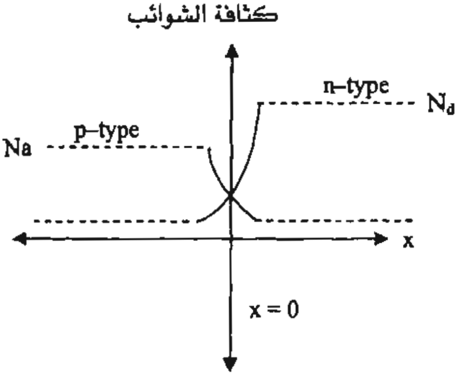
لهذا فإن الكثافة غير المنتظمة للنواقل في أشباه الموصلات لها آثار هامة على الخواص الإلكترونية لهذه المواد. وتعتبر الخواص الإلكترونية لأشباه الموصلات واستخدامها في معظم الأجهزة الإلكترونية من أكبر الانجازات التقنية في القرن العشرين. وحتى نفهم عمل العدد الكبير من هذه الأجهزة الإلكترونية، لابد من دراسة وفهم سلوك النواقل (n, p) بالقرب من الحد الفاصل بين منطقتين مختلفتين في كثافة كل من n, p فيهما. ومن الأمثلة على ذلك البلورة الواحدة التي زُرع الطرف الأيمن منها بشوائب من الذرات المانحة (donors)، وزرع طرفها الأيسر بشوائب من الذرات القابلة (acceptors)، وما ينشأ بينهما من حد فاصل. ومن الأمثلة الأخرى الحد الفاصل بين مادة شبه موصلة وأخرى عازلة، أو بين مادة شبه موصلة وأخرى شبه موصلة مختلفة عن الأولى. وسوف نكتفي بمعالجة المثل الأول لبلورة واحدة فيها منطقتان متجاورتان أحداهما من النوع n الذي تغلب فيه أعداد الإلكترونات، والأخرى من النوع p الذي تغلب فيه أعداد الثقوب.

6–10 المفصل (*Junction*) *p – n* في حالة الاتزان

وسوف نقتصر في دراستنا على فهم فيزياء هذا النوع من المفاصل دون التطرق إلى تكنولوجيا تصنيعها لأن عمل الكثير من الأجهزة الإلكترونية يعتمد على فهم خواص هذا المفصل.

وفي هذا المفصل تتغير كثافة الشوائب على النحو المبين في الشكل (10.13) بحيث تكون الشوائب من الذرات القابلة والنواقل من الثقوب على الجهة اليسرى ($x < 0$)، وتكون الشوائب من الذرات المانحة والنواقل من الإلكترونات على الجهة اليمنى ($x > 0$). وبسبب هذا التغير في كثافة الشوائب فإن عدد النواقل يكون

متغيرًا أيضًا بحيث أن $n = n(x)$ ، و $p = p(x)$ ، ويكون هذا التغير أعظم ما يمكن في المنطقة الانتقالية حول $x = 0$ عندما تتغير كثافة الإلكترونات $n(x)$ من قيمتها الكبيرة على الجهة اليمنى إلى قيمة صغرى على الجهة اليسرى، بينما تتغير $p(x)$ من قيمة كبرى على اليسار إلى قيمة صغرى على الجهة اليمنى. أي أن هناك تدرجًا $\frac{\partial n}{\partial x}$ في أعداد الإلكترونات، وتدرجًا $\frac{\partial p}{\partial x}$ في أعداد الثقوب.



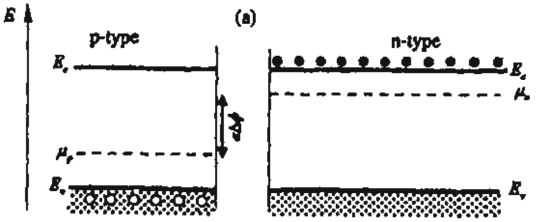
الشكل (10.13)

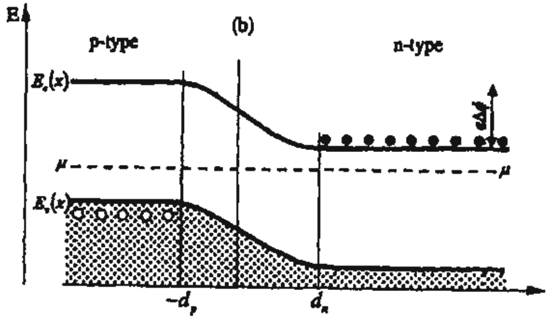
ويؤدي هذا التدرج في أعداد النواقل إلى جريان الإلكترونات من اليمين إلى اليسار حيث تتحد مع الثقوب الموجودة بكثرة على اليسار، كما تجري الثقوب من اليسار إلى اليمين حيث تتحد مع الإلكترونات الموجودة بكثرة على اليمين. وينشأ عن عملية الانتقال هذه أن تبقى ذرات مانحة متأينة موجبة الشحنة (+) وغير متعادلة على الجهة اليمنى، وذرات قابلة متأينة سالبة الشحنة (–) وغير متعادلة على الجهة اليسرى. وتتكاثر هذه الشحنات (مع استمرار جريان النواقل في الاتجاهين) مُولدةً

مجالاً كهربائيًا – وبالتالي جهدًا كهربائيًا – عند الحد الفاصل $(x = 0)$. ويكون هذا الجهد المتولد أعلى في الجهة اليمنى منه في الجهة اليسرى ويزداد تدريجيًا إلى أن يصبح كافيًا لإيقاف جريان الإلكترونات من اليمين إلى اليسار وإيقاف الثقوب من اليسار إلى اليمين. ويحصل ذلك عندما يصبح التيار الانجرافي بسبب المجال الكهربائي المتولد معادلاً للتيار الانتشاري لكل من الإلكترونات والثقوب، أي:

$$\left(J_{drif} + J_{diff}\right)_n \equiv 0 \equiv \left(J_{drif} + J_{diff}\right)_p \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.47)$$

وعندئذٍ يصل المفصل إلى حالة الاتزان. وحيث أن العامل الرئيسي الذي يحكم الاتزان الحراري بين نظامين تتحرك بينهما الجسيمات بحرية هو أن تتساوى قيمة الجهد الكيميائي μ (مستوى فيرمي) في الجانبين، فإن ذلك يستدعي إزاحة في مستوى شريط التوصيل بحيث يتطابق مستوى فيرمي في الجانب الأيمن (n–type) مع مستوى فيرمي في الجانب الأيسر (p–type) أنظر الشكل (10.14). ويتضح من الشكل بأن الجهد الكهربائي ($\Delta\phi$) الذي يؤدي إلى إزاحة مستويات الطاقة في شريط التوصيل يساوي $e\Delta\phi = \mu_n - \mu_p$.





الشكل (10.14): (a) شرائط الطاقة ومستوى فيرمي في كل من الجانبين

(• إلكترونات، ○ ثقوب).

(b) شرائط الطاقة ومستوى فيرمي حول المفصل (p–n) عند الاتزان.

وعند وضع الاتزان تنشأ حول الحد الفاصل (x = 0) بين الجانبين منطقة ذات عرض قليل ($\approx 10^3\,A^\circ$) يمتد جزء منها في الجانب الأيمن وجزء آخر في الجانب الأيسر تكون خالية من أي نواقل حرة وتسمى بالمنطقة الخالية (depletion region). وسبب ذلك أن المجال الكهربائي الذي تولد في المنطقة الأنتقالية بين الجانبين يجرف أي نواقل حرة قد توجد في هذه المنطقة. ولو افترضنا أن امتداد المنطقة الخالية في الجانب الأيمن يساوي d_n وامتدادها في الجانب الأيسر $-d_p$ فإن عرضها يساوي ($d_n + d_p$) وسوف نرى بأن قيمة كل من d_n ، d_p تعتمد على كثافة الشوائب N_d ، N_a على الترتيب في الجانبين.

أما ما وراء المنطقة الخالية فإن كثافة النواقل تكون منتظمة وتساوي كثافة الشوائب، أي:

$$x > d_n \quad \text{for} \quad n = N_d$$

$$x < -d_p \quad \text{for} \quad p = N_a$$

باعتبار أن المادة شبه الموصلة ليست في حالة التوصيل الذاتي، بل في حالة الاشباع عندما يكون عدد النواقل الحرة مساويًا لعدد ذرات الشوائب، حيث تكون جميع ذرات الشوائب متأينة.

ونستطيع أن نحسب بسهولة قيمة الجهد الكهربائي المتولد في المنطقة الخالية في حالة الاتزان من حقيقة أن التيار للثقوب أو للإلكترونات يساوي صفرًا (معادلة 10.47):

$$J_p = J_{drift} + J_{diff} = 0$$
$$= e\left(p\mu_p \mathcal{E} - D_p \frac{\partial p}{\partial x}\right) = 0 \quad \text{.................. (10.48)}$$

وبالتعويض عن $\mathcal{E} = -\frac{d\phi}{dx}$ حيث ϕ هو الجهد الكهربائي

وعن $D_p = \frac{k_B T}{e}\mu_p$ (معادله 10.44)

نجد أن:

$$\frac{-e}{k_B T} d\phi = \frac{dp}{p} \quad \text{.................. (10.49)}$$

وبإجراء التكامل فوق المنطقة الخالية من $x = -d_p \longrightarrow x = d_n$ نحصل على:

$$\frac{p_p}{p_n} = e^{\frac{e}{k_B T}(\phi_n-\phi_p)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.50)$$

حيث p_p هي عدد الثقوب في الجانب الأيسر (p–type) للمنطقة $x < -d_p$

p_n هي عدد الثقوب في الجانب الأيمن (n–type) للمنطقة $x > d_n$

ومن الواضح أن $p_p = N_a$ عندما $x < -d_p$

ولكن p_n هو عدد صغير نسبيًا لأن النواقل الغالبة في الجانب الأيمن هي الإلكترونات حيث أن $n_n = N_d$، ولكن من قانون التفاعل الكتلي (معادله 10.9) نستطيع حساب p_n، وذلك لأن.

$$n_n \cdot p_n = n_i^2$$
$$N_d \cdot p_n = n_i^2$$

وعليه فإن:

$$p_n = \frac{n_i^2}{N_d}$$

وبالتعويض في المعادلة (10.50) نحصل على

$$e(\phi_n - \phi_p) = k_B T \ln\frac{N_a N_d}{n_i^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.51)$$

ويمكن الحصول على نفس النتيجة بالرجوع إلى الشكل (10.14) حيث يظهر بوضوح أن $e\Delta\phi = \mu_n - \mu_p$. ولحساب كل من μ_n, μ_p فإننا نهمل كثافة الثقوب في الجانب الأيمن بعيدًا منطقة المفصل (حيث النواقل الغالبة هي الإلكترونات وكثافتها تساوي كثافة الشوائب $n \approx N_d$)، ثم نستخدم المعادلة (10.5) لإيجاد μ_n فنحصل على:

$$\mu_n = E_c + k_B T \ln \frac{n}{n_0} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.52)$$

حيث عوضنا:

$$n_0 = 2\left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$$

وبطريقة مشابهة وبأهمال كثافة الإلكترونات في الجانب الأيسر الذي تكون فيه غالبية النواقل من الثقوب وكثافتها تساوي كثافة الشوائب ($p \approx N_a$)، ثم نستخدم المعادلة (10.7) لنجد أن:

$$\mu_p = E_v - k_B T \ln \frac{p}{p_0} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.53)$$

وعليه فإن الفرق بين المعادلتين (10.52, 10.53) يساوي:

$$\mu_n - \mu_p = E_g + k_B T \ln \frac{N_d N_a}{n_0 p_0} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.54)$$

ومن المعادلة (10.10) فإن:

$$n_i^2 = n_0 p_0 e^{-E_g/k_B T}$$

ثم نعوض في المعادلة (10.54) لنحصل على النتيجة:

$$\mu_n - \mu_p = k_B T \ln \frac{N_d N_a}{n_i^2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.55)$$

وهي مطابقة تمامًا للنتيجة (10.51).

ولو عوضنا القيم التالية في المعادلة (10.51) لكل من مادتي السيليكون والجرمانيوم

$N_a = N_d = 10^{16}\ cm^{-3}$ $T = 300K,$ Si:

n_i (at 300K) $= 2 \times 10^{10}\ cm^{-3}$

$N_a = N_d = 10^{16}\ cm^{-3}$ $T = 300K,$ Ge:

$n_i = 2 \times 10^{13}\ cm^{-3}$

لحصلنا على قيمة الجهد $\Delta\phi$ وهي تساوي

Si for $= 0.7\ V\ \Delta\phi$

Ge for $= 0.3\ V$

إن هـذه القيمـة للجهـد $\Delta\phi$ لا تـتغير كـثيرًا بـتغير كثافة الشوائب N_a ,N_d، لأنها تعتمد اعتمادًا ضعيفًا على هذه الكثافة، ويمكن ملاحظة ذلك بتعويض قيم أخرى لكثافة الشوائب N_a ,N_d في المعادلة (10.51).

ونستطيع الآن أن نحسب بشكل تقريبي عرض المنطقة الخالية $(d_n + d_p)$، وأن نجـد كيفيـة تغـير $\phi(x)$ داخـل هـذه المنطقـة إذا افترضـنا أن الـتغير في كثافـة النواقـل عنــد حــدود المنطقــة الخاليــة هــو تغـير حــادّ وفجــائي، إذ تـتغير كثافـة الإلكترونـات علـى الجانـب الأيمـن مـن $n = N_d$ عنـدما $x \geq d_n$ إلى الـصفر داخـل المنطقـة الخاليـة، وكـذلك تـتغير كثافـة الثقـوب علـى الجانـب الأيسـر مـن $p = N_a$ عنـدما $x \leq -d_p$ إلى الـصفر داخـل المنطقـة الخاليـة. وبنـاء علـى ذلـك فـإن كثافـة الشحنات الكهربائية بالقرب من المنطقة الفاصلة تكون على النحو

$$\left.\begin{aligned} \rho(x) &= -eN_a \qquad & -d_p \leq x \leq 0 \\ &= +eN_d \qquad & 0 \leq x \leq d_n \end{aligned}\right\} \qquad (10.56)$$

وباستخدام معادلة بواسون فإن العلاقة بين كثافة الشحنات والجهد الكهربائي هي:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\in}$$

حيث $\in$ هو معامل العزل.

وبإجراء التكامل فإن المجال الكهربائي يساوي:

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{E} = -\frac{d\phi}{dx} &= \frac{-N_a e}{\in}(x+d_p) \qquad -d_p < x < 0 \\ &= \frac{N_d e}{\in}(x-d_n) \qquad 0 < x < d_n \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.57)$$

وحيث أن المجال الكهربائي يجب أن يكون مستمرًا عند $x = 0$، فإنا نجد أن:

$$N_a d_p = N_d d_n \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.58)$$

وتمثل هذه العلاقة حقيقة تعادل الشحنات الكهربائية، أي أن عدد الذرات القابلة المتأينة على الجانب الأيسر يساوي عدد الذرات المانحة المتأينة على الجانب الأيمن.

وبإجراء التكامل مرة أخرى على المعادلة (10.57) نحصل على الجهد الكهربائي:

$$\left.\begin{aligned} \phi(x) &= \frac{eN_a}{2\in}(x+d_p)^2 \qquad -d_p < x < 0 \\ &= \Delta\phi - \frac{eN_d}{2\in}(x-d_n)^2 \qquad 0 < x < d_n \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.59)$$

حيث تم اختيار قيمة الجهد تساوي صفرًا خارج المنطقة الخالية على الجانب الأيسر، والمقدار $\Delta\phi$ هو فرق الجهد بين الجانبين كما هو في المعادلة (10.51).

وباعتماد استمرارية الجهد عند $x = 0$ نجد أن:

$$\Delta\phi = \frac{e}{2\in}\left(N_a d_p^2 + N_d d_n^2\right) \quad \text{.................. (10.60)}$$

ثم نستطيع من خلال حل المعادلتين (10.60)، (10.58) آنيًا أن نجد قيمة كل من d_p, d_n:

$$\left.\begin{aligned} d_p &= \left[\frac{2\in\Delta\phi}{e N_a}\left(\frac{N_d}{N_a + N_d}\right)\right]^{1/2} \\ d_n &= \left[\frac{2\in\Delta\phi}{e N_d}\left(\frac{N_a}{N_a + N_d}\right)\right]^{1/2} \end{aligned}\right\} \quad \text{.................. (10.61)}$$

لاحظ أن d_p يزداد إذا انخفضت قيمة N_a، وكذلك d_n إذا انخفضت قيمة N_d. وهذا متوقع للحفاظ على تعادل الشحنات. ونرى من هذه النتيجة أن عرض المنطقة الخالية $(d_p + d_n)$ يزداد مع انخفاض كثافة الشوائب. ويساوي هذا العرض 10^{-4} cm إذا كانت $N_a = N_d \approx 10^{15} cm^{-3}$، أما إذا كانت $N_a = N_d \approx 10^{17} cm^{-3}$ فإن العرض يصبح 10^{-5} cm.

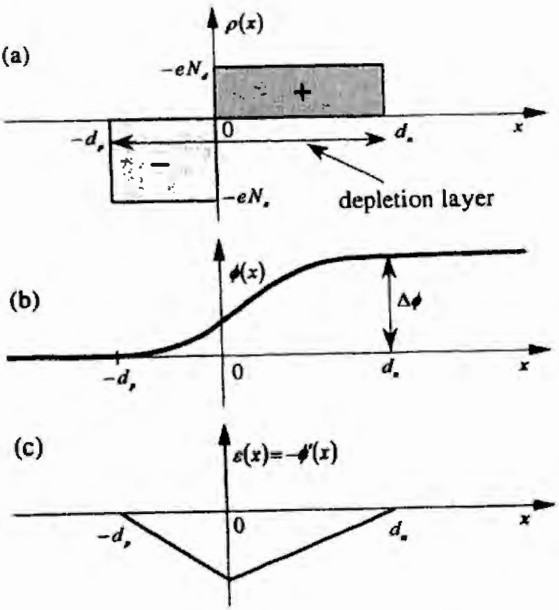
ومن المعادلة (10.61) يمكن لنا أن نحسب عرض المنطقة الخالية $W = d_p + d_n$ وهو يساوي:

$$W = \left[\frac{2\in\Delta\phi}{e}\left(\frac{N_a + N_d}{N_a N_d}\right)\right]^{1/2} \quad \text{.................. (10.62)}$$

وعليه فإننا نحصل أيضًا على أن:

$$\left.\begin{aligned} d_n &= \left(\frac{N_a}{N_d + N_a}\right)W \\ d_p &= \left(\frac{N_d}{N_d + N_a}\right)W \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.63)$$

ويبين الشكل (10.15) كيفية تغير كل من الكميات الواردة أعلاه مع المسافة x: تغير كثافة الشحنات $\rho(x)$ ، وتغير المجال الكهربائي $\mathcal{E}(x)$ ، وتغير الجهد $\phi(x)$.



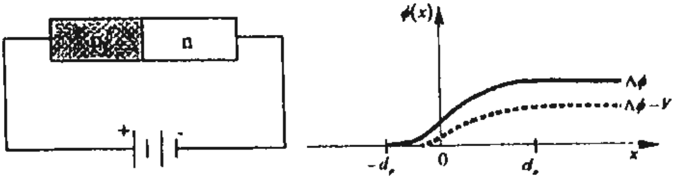
الشكل (10.15): كثافة الشحنات عند المفصل، والجهد $\phi(x)$ ، والمجال $\mathcal{E}(x)$ ، في المنطقة الخالية.

10–7 المفصل ($p-n$) تحت تأثير جهد خارجي
(*Biased p–n junction*)

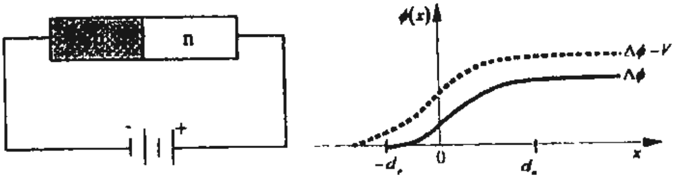
درسنا في البند السابق خصائص المفصل p–n وهو في حالة الاتزان، ورأينا أن جهدًا كهربائيًا قد تولد في المنطقة الفاصلة بين الجانبين الأيمن (n–region) والأيسر (p–region) مما أدى إلى وقف جريان النواقل في الاتجاهين، وكانت محصلة التيار الانجرافي والتيار الانتشاري لكل من الإلكترونات والثقوب تساوي صفرًا (معادلة 10.47).

وإذا ما وضعنا هذا الجهاز تحت تأثير جهد خارجي V يتصل مع الطرفين فإن الجهد الكهربائي في المنطقة الفاصلة يتغير، ويؤدي هذا التغير إلى أن يصبح التيار الانجرافي مختلفًا عن التيار الانتشاري (لا يعادله) لكل من الإلكترونات والثقوب ويجري تيار خلال المفصل. وبما أن المنطقة الفاصلة خالية من النواقل ($-d_p \to d_n$) فإن مقاومتها للتيار تكون أكبر كثيرًا من مقاومة المناطق الأخرى خارجها. وبناء على ذلك فإن الجهد الكهربائي بين طرفي الجهاز ينتقل إلى جانبي المنطقة الخالية دون تغيير يذكر في قيمته. وبذلك فإن الجهد الكهربائي بين طرفي المنطقة الخالية يصبح مساويًا ($\phi_0 - V$) حيث ϕ_0 هو الجهد الموجود في المنطقة الخالية في حالة الاتزان (عندما V = 0). ويكون الجهد الخارجي V موجبًا إذا وصلنا طرفه الموجب مع الجانب الأيسر (p–region)، وسالبًا إذا وصلنا طرفه الموجب مع الجانب الأيمن (n–region). (أنظر الشكل 10.16)

ويسمى الوضع الأول بالوصل المباشر نحو الأمام (direct, forward) وفيه ينخفض حاجز الجهد، ويسمى الوضع الثاني بالوصل المعاكس (reverse) وفيه يزداد حاجز الجهد.



forward bias (V > 0)



reverse bias (V < 0)

الشكل (10.16): الوصل المباشر، والوصل المعاكس للمفصل p-n.

ويشترط في الوصل المباشر أن يكون الجهد $(\phi_0 - V) \geq 0$، أي أن يكون الجهد الخارجي أقل من ϕ_0. أما في الوصل المعاكس فلا قيد على قيمة V (إلا عند بداية إنهيار الجهاز breakdown).

ومن المعادلة (10.61) نستطيع إيجاد التغير على عرض المنطقة الخالية تحت تأثير الجهد الخارجي. فلو عوضنا بدلاً من $\Delta\phi$ بالمقدار $(\phi_0 - V)$ لأن $\Delta\phi = \phi_0$ لوجدنا أن

$$\left.\begin{aligned} d_p(V) &= d_p(0)\left(1-\frac{V}{\phi_0}\right)^{1/2} \\ d_n(V) &= d_n(0)\left(1-\frac{V}{\phi_0}\right)^{1/2} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.64)$$

أي أن عرض المنطقة الخالية (الفاصلة) يقل في حالة الوصل المباشر ويزيد في حالة الوصل المعاكس. إن هذا التغير في عرض المنطقة الفاصلة يؤدي إلى تغير في

مقدار الشحنات لوحدة المساحة داخل هذه المنطقة. ولو رمزنا للتغير في كثافة الشحنات لوحدة المساحة بالرمز $d\sigma$ فإن

$$d\sigma = e N_a dd_n = e N_a dd_p$$

وعند تغير الجهد بمقدار dV فإن المفصل يسلك وكأنه مكثف ذو صفيحتين سعته الكهربائية C حيث:

$$C = \frac{d\sigma}{dV} = e N_a \frac{dd_n}{dV} = \left[\frac{\in e N_a N_d}{2(N_a + N_d)(\phi_0 - V)} \right]^{1/2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.65)$$

وذلك بإجراء التفاضل على d_n من المعادلة (10.64).

وبالتعويض من (10.62) حيث يوضع $(\phi_0 - V)$ بدلا من $\Delta\phi$ نجد أن:

لوحدة المساحة $\qquad C = \dfrac{\in}{W}$

أو:

$$C = \frac{\in A}{W} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.66)$$ للمفصل

حيث A مساحة المقطع للمفصل (p–n).

ذكرنا بأن تيارًا يجري في المفصل عندما يوضع المفصل تحت تأثير جهد خارجي. ولحساب هذا التيار وكيفية اعتماده على الجهد الخارجي V علينا أن نحسب كلاً من التيار الإلكتروني وتيار الثقوب، إذ أن التيار الكلي يساوي مجموعهما. ويتألف كل منهما من جزئين: أي أن تيار الثقوب يتألف من جزئين، وتيار الإلكترونات يتألف من جزئين. ولو أخذنا تيار الثقوب الذي يمر خلال المنطقة الخالية فإن هذين الجزئين هما:

1- تيار الثقوب التي تتحرك من المنطقة (n) على الجانب الأيمن إلى المنطقة (p) على الجانب الأيسر، وينشأ هذا التيار بسبب الثقوب المتولدة نتيجة إثارة الإلكترونات من شريط التكافؤ إلى شريط التوصيل بواسطة الطاقة الحرارية ($k_B T$). ومع أن كثافة الثقوب ضئيلة جدًا بالمقارنة مع كثافة الإلكترونات لأن الإلكترونات هي النواقل ذات الأغلبية العددية (majority carriers) في المنطقة (n)، والثقوب هي النواقل ذات الأقلية العددية (minority carriers)، إلا أنها (الثقوب) تلعب دورًا هامًا في مرور التيار. وذلك لأن اقتراب أي ثقب من هذه الثقوب من المنطقة الخالية ودخوله فيها يجعله ينجرف بسرعة إلى المنطقة (p) بواسطة المجال الكهربائي الموجود في المنطقة الخالية. ويسمى هذا الجزء من تيار الثقوب بالتيار المولّد (generation current) ويرمز له I_g. وهو (I_g) لا يعتمد على شدة المجال الكهربائي (أو الجهد الكهربائي) لأن الجهد الكهربائي الموجود في المنطقة الخالية لا يعارض حركة الثقوب المنجرفة نحو المنطقة (p). والثقوب التي تشارك في هذا الجزء (I_g) هي التي تتولد بالقرب من المنطقة الخالية وعلى مسافة منها أقل من الطول الانتشاري $L_p = \left(D_p \tau_p\right)^{1/2}$ حتى تتمكن من دخول المنطقة الخالية لتنجرف، أما بقية الثقوب المتولدة فتتحد مع الإلكترونات وتختفي.

2- أما الجزء الثاني من تيار الثقوب فهو تيار الثقوب التي تتحرك من المنطقة (p) على الجانب الأيسر إلى المنطقة (n) على الجانب الأيمن. وحيث أن المجال الكهربائي في المنطقة الخالية يعارض هذا التيار، فإن الثقوب التي تمتلك طاقة كافية للتغلب على حاجز الجهد القائم أمامها هي فقط التي تساهم في هذا التيار. ويعتمد عدد هذه الثقوب على حاجز الجهد على النحو $e^{-\phi/k_B T}$ ويسمى هذا الجزء من التيار بتيار الاتحاد (recombination current) ويرمز له بالرمز I_r، وهو إذن يساوي

$$I_r \approx e^{-e\phi/k_BT} = e^{-e(\phi_0 - V)/k_BT} \quad \text{.................. (10.67)}$$

وفي حالة الإتزان (عندما V = 0) فإن $I_r(0) \approx e^{-\phi_0/k_BT}$ ، وبما أن التيار الكلي للثقوب في حالة الإتزان يساوي صفرًا فإن:

$$I_g \equiv I_r(0) = e^{-\phi_0/k_BT}$$

أما في حالة وجود الجهدالخارجي $(V \neq 0)$ فإن:

$$I_r(V) = I_r(0)e^{eV/k_BT} = I_g e^{eV/k_BT} \quad \text{.................. (10.68)}$$

وعليه فإن التيار الكلي للثقوب في حالة وجود الجهد الخارجي V يساوي:

$$I(\text{holes}) = I_r^h - I_g^h = I_g^h\left(e^{eV/k_BT} - 1\right) \text{.................. (10.69)}$$

ويمكن استخدام نفس التحليل لحساب التيار الكلي للإلكترونات لنحصل على:

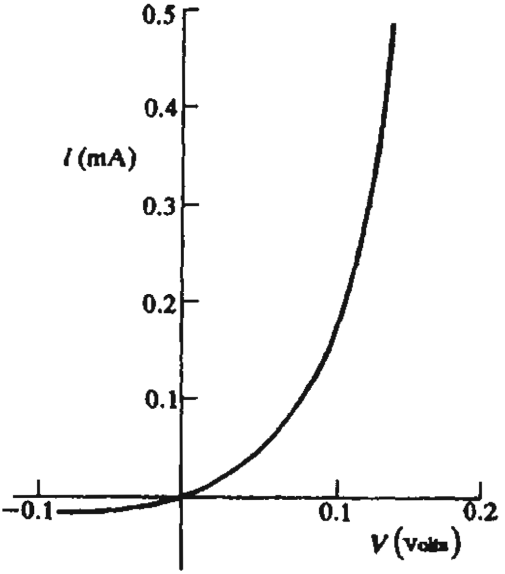
$$I(\text{electrons}) = I_g^e\left(e^{eV/k_BT} - 1\right)$$

مع الإنتباه بأن اتجاه I_g, I_r للإلكترونات يعاكس نظيريهما للثقوب.

وحيث أن شحنة الإلكترونات سالبة وشحنة الثقوب موجبة فإن التيار الكلي للإلكترونات والتيار الكلي للثقوب متوازيان، وعليه فإن التيار الكلي المار في المفصل يساوي

$$\left.\begin{aligned} I &= I(\text{holes}) + I(\text{electrons}) \\ &= \left(I_g^h + I_g^e\right)\left(e^{eV/k_BT} - 1\right) \end{aligned}\right\} \text{.................. (10.70)}$$

ويمثل الشكل (10.17) رسماً بيانياً للمعادلة (10.70)، حيث يظهر عدم التماثل بين الوصل المباشر الأمامي (V موجب) والوصل المعاكس (V سالب). أي أن المفصل (p–n) يعمل عمل الصمام الثنائي (diode) الذي يمرر التيار الكهربائي في الإتجاه الأمامي ويوقفه في الإتجاه المعاكس. أي أنه يُقوّم التيار المتردد (rectifier).



الشكل (10.17): العلاقة I–V للمفصل p–n حيث تظهر خاصية التقويم.

ملاحظة: ويمكن حساب I_g^h في المعادلة (10.69) كما يلي:

إذا كان زمن التراخي للثقوب المتولدة في الجانب الأيمن هو τ_p وعددها في وحدة الحجوم p_n فإن عددها في الثانية يساوي $\frac{p_n}{\tau_p}$ ولما كانت الثقوب التي تقع على مسافة أقل من الطول الإنتشاري L_p من المنطقة الخالية هي التي تساهم في التيار فإن:

$$I_g^h = e\left(\frac{p_n}{\tau_p}\right)(L_p A)$$

حيث A هي مساحة المفصل. ولو عوضنا عن $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$ وعن $p_n = \frac{n_i^2}{n} = \frac{n_i^2}{N_d}$ فإننا نحصل على:

$$I_g^h = e n_i^2 A \frac{D_p}{L_p N_d}$$

وبنفس طريقة التحليل نجد أن:

$$I_g^e = e n_i^2 A \frac{D_n}{L_n N_a}$$

أي أن:

$$I_0 = I_g^h + I_g^e = e n_i^2 A \left(\frac{D_p}{L_p N_d} + \frac{D_n}{L_n N_a}\right)$$

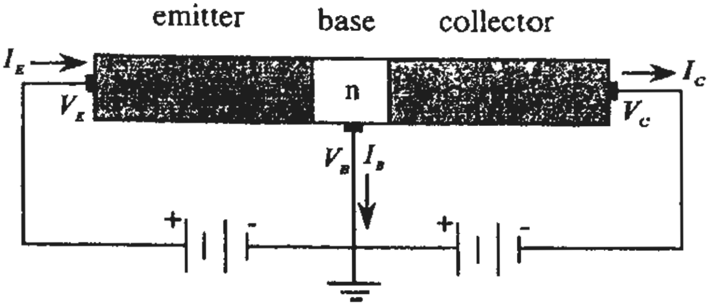
أي أن I_0 في المعادلة (10.70) يعتمد بشكل رئيسي على درجة الحرارة من خلال $n_i^2 \sim e^{-E_g/k_B T}$.

10–8 أجهزة تعتمد على المفصل (p–n):

سوف نوضح باختصار بعض التطبيقات العملية التي تعتمد على خصائص المفصل (p–n) من خلال وصف بعض الأجهزة التي تشتمل على مفصل واحد أو أكثر.

10–8–1 الترانزستر الثنائي Bipolar Transistor

ويتألف هذا الجهاز من مفصلين من نفس المادة متصلين على التوالي على النحو (p–n–p) أو (n–p–n) انظر الشكل 10.18، وسوف نوضح هنا خصائص وعمل الترانزستر (p–n–p)، ويمكن وصف النوع (n–p–n) بنفس الاسلوب.



الشكل (10.18): تمثيل الترانزيستير p-n-p حيث جهد القاعدة يساوي صفراً.

ويتألف الترانزستر (p-n-p) من منطقتين من النوع (p) تفصلهما طبقة رقيقة من النوع (n) من نفس المادة. وفي الشكل أعلاه نرى ثلاث مناطق (المنطقة الباعثة emitter، ثم القاعدة base، ثم الجامعة collector). والمنطقة الباعثة هي جزء من المادة يشتمل على كثافة عالية من الشوائب القابلة (النوع p)، أما القاعدة فهي طبقة رقيقة من المادة تشتمل على كثافة منخفضة من الشوائب المانحة (النوع n)، ثم المنطقة الجامعة وهي الجزء الذي يشتمل على كثافة معتدلة من الشوائب القابلة (النوع p). ونؤكد هنا أن عرض طبقة القاعدة أقل كثيراً من الطول الإنتشاري (L_p) للثقوب في المنطقة (n).

وفي الوضع العادي لعمل هذا الجهاز يكون المفصل بين المنطقة الباعثة والقاعدة موصولاً بجهد خارجي في الإتجاه المباشر الأمامي، ويكون المفصل الثاني بين القاعدة والمنطقة الجامعة موصولاً بجهد خارجي في الإتجاه المعاكس. ولو أخذنا جهد القاعدة V_B مرجعاً للقياس واعتبرناه يساوي صفراً $(V_B \equiv 0)$ فإن جهد المنطقة الباعثة $V_E > 0$ يكون موجباً، بينما يكون جهد المنطقة الجامعة $V_C << 0$ سالباً.

V_E = Emitter Voltage
V_C = Collector Voltage

وبناء على ما تقدم وحيث أن المفصل p–n بين الباعثة والقاعدة موصولاً وصلاً مباشرًا فإن التيار في المنطقة الباعثة (I_E) يعطى بالعلاقة (10.70) حيث V_E موجب، ويتألف التيار بشكل رئيسي من الثقوب التي تنطلق من المنطقة الباعثة إلى منطقة القاعدة (لأن مساهمة الإلكترونات المنطلقة من القاعدة إلى الباعثة ضئيلة جدًا بسبب أن كثافة الشوائب في القاعدة منخفضة بينما كثافة الشوائب في الباعثة كبيرة)، أي أن $(I_E >> I_0)$:

$$I_E = I_0 e^{eV_E/k_B T} \quad \text{.................. (10.71)}$$

ولو افترضنا بأن مساهمة الإلكترونات في التيار I_E هي جزء صغير جدًا نرمز له بالرمز f_1 حيث $f_1 << 1$ فإن نسبة مساهمة الثقوب في التيار I_E تكون مساوية $(1 - f_1)$. ويظهر من المعادلة (10.71) بأن I_E يزداد بسرعة كبيرة مع زيادة V_E، إذ لو ازداد V_E بمقدار 16% مثلاً فإن I_E يزداد بمقدار عشرة أضعاف.

وبما أن سمك منطقة القاعدة صغير جدًا وأقل كثيراً من الطول الإنتشاري L_p للثقوب داخل المنطقة (n) (القاعدة) فإن غالبية الثقوب المنطلقة تمر بسرعة من منطقة القاعدة نحو المنطقة الخالية للمفصل الثاني (n–p) بين القاعدة والمنطقة الجامعة وتدخلها وتتجرف بسرعة إلى داخل المنطقة الجامعة بواسطة المجال الكهربائي لأن جهد المنطقة الجامعة أقل من جهد القاعدة. وعليه فإن هذه الثقوب التي دخلت المنطقة الجامعة هي التي تشكل المساهمة الكبرى الوحيدة في تيار المنطقة الجامعة (I_C) لأن التيار الموجود في المفصل (n–p) الثاني الموصول وصلاً معاكسًا يمكن إهماله بالمقارنة. وهكذا نرى بأن تيار المنطقة الجامعة I_C لا يختلف كثيرًا عن تيار المنطقة الباعثة I_E، والفرق بينهما ضئيل جدًا وهو يساوي تيار القاعدة I_B. ويتألف تيار القاعدة I_B من مساهمة الإلكترونات في تيار المنطقة

الباعثة، أي $f_1 I_E$ كما أشرنا سابقًا، ومن الإلكترونات التي تحل محل الإلكترونات التي تتحد مع الثقوب التي لم تستطع الوصول إلى المفصل الثاني، ولو رمزنا لهذا الجزء الثاني من I_B بالرمز $f_2 I_E$ حيث $f_2 << 1$ فإن:

$$\left.\begin{aligned} I_B &= (f_1 + f_2) I_E << I_E \\ I_C &= I_E - I_B = (1 - f_1 - f_2) I_E \cong I_E \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.72)$$

وحيث أن التيار في المنطقة الباعثة I_E قد انتقل بالكامل تقريبًا إلى المنطقة الجامعة ($I_C \approx I_E$) فقد صيغ الإسم ترانزستر من الكلمتين "tran(sfer) – (res)istor" ليفيد بأن التيار قد انتقل من المفصل الأول الموصول وصلاً مباشرًا وذو مقاومة منخفضة إلى المفصل الثاني الموصول وصلاً معاكسًا وذو مقاومة عالية.

ويطلق على النسبة بين التيار I_C والتيار I_E "معامل نقل التيار" (α) أي:

$$\alpha = \frac{I_C}{I_E}$$

وهي كمية قريبة جدًا من الوحدة وتساوي لبعض الترانزسترات $\alpha \approx 0.99$.

ومن المفيد أيضًا تعريف معامل "تكبير التيار" "Current gain" ويرمز له β:

$$\beta = \frac{I_C}{I_B} = \frac{I_C}{I_E - I_C} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.73)$$

وعندما تكون $\alpha \approx 0.99$ فإن معامل التكبير يساوي $\beta = 100$، وبالمقارنة مع (10.72) فإن مجموع الجزئين f_1, f_2 يساوي $f_1 + f_2 \approx 0.01$. ويستفاد من المعادلة السابقة بأن حصول تغيير صغير في تيار القاعدة I_B يؤدي إلى تغيير أكبر كثيرًا (مئة ضعف) في تيار المنطقة الجامعة I_C. أي أن الترانزستر جهاز مكبِّر للتيار الكهربائي، ويمكن تحويله إلى جهاز مكبر (amplifier) للجهد الكهربائي بأن نجعل التيار I_C يمر في مقاومة مناسبة ترتبط مع دائرة المنطقة الجامعة. وعندئذ فإن

أي تغييرات تحصل في الجهد V_E تؤدي إلى تغييرات مكبَرة في I_C وبالتالي في فرق الجهد بين طرفي المقاومة المذكورة.

ويمكن حساب مقدار الزيادة المضاعفة في القدرة الكهربائية (power) المتولدة في المقاومة المرتبطة مع دائرة المنطقة الجامعة بالمقارنة مع القدرة الكهربائية الداخلة في الجهاز عند المنطقة الباعثة:

إن التغير في القدرة الداخلة في دائرة المنطقة الباعثة عندما يتغير V_E هي:

$$dP_E = d\left(I_E V_E\right) = I_E dV_E + V_E dI_E \quad \text{.................. (10.74)}$$

وحيث أن:

$$I_E = I_0 e^{eV_E/k_BT}$$

لأن: $I_E >> I_0$

فإن:

$$dV_E = \frac{k_BT}{e}\frac{dI_E}{I_E}$$

وبالتعويض في (10.74)، نجد أن:

$$dP_E = \frac{k_BT}{e}\left(1+\ln\frac{I_E}{I_0}\right)dI_E \quad \text{.................. (10.75)}$$

ولحساب القدرة الخارجة (output Power) بين طرفي المقاومة R_L فإن $P_L = I_C^2 R_L$ وعليه فإن

$$dP_L = 2I_C R_L dI_C \quad \text{.................. (10.76)}$$

ولكن $I_C = \alpha I_E$، وعليه فإن:

$$dP_L = 2\alpha^2 R_L I_E dI_E \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.77)$$

أي أن النسبة بين القدرة الكهربائية الداخلة (input) للجهاز والقدرة الكهربائية الخارجة هي:

$$\frac{dP_L}{dP_E} \approx \frac{2\alpha^2 I_E R_L}{\frac{k_B T}{e}\left(1+\ln\frac{I_E}{I_o}\right)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.78)$$

ويصل مقدار هذا الكسب في القدرة إلى حوالي مئة ضعف، وعلى سبيل المثال لو أخذنا القيم التالية لجهاز ترانزستر معين.

$$I_E = 10mA\ ,\ I_o = 1\mu A\ ,\ \alpha = 0.98\ ,\ R_L = 1000\Omega$$

وعوضنا في المعادلة (10.78) لحصلنا على تكبير للقدرة يساوي

$$\frac{dP_L}{dP_E} = \frac{2(0.98)^2 \times 10 \times 10^{-3} \times 10^3}{0.025\left(1+\ln\frac{10\times 10^{-3}}{10^{-6}}\right)} \approx 75.2$$

10–8–2 الخلايا الشمسية (*Solar Cells*)

وهي من التطبيقات الهامة للمفصل (p–n) التي نستطيع باستخدامها الحصول على الطاقة الكهربائية من الطاقة الشمسية. وقد رأينا في البند (10–6) عند دراسة خصائص المفصل (p–n) أن جهدًا كهربائيًا حاجزًا ($\Delta\phi$) يتولد في المنطقة الفاصلة بين الجانب الأيمن (نوع n) والجانب الأيسر (نوع p) ويتوقف جريان النواقل في الإتجاهين عند وضع الإتزان. ولا يؤدي هذا الجهد $\Delta\phi$ إلى مرور تيار في دائرة خارجية عندما يكون المفصل في الظلام. ولكن إذا سقط الضوء على المفصل فإننا نشاهد تيارًا يمر في الدائرة الخارجية.

عندما تسقط الفوتونات الضوئية التي تزيد طاقتها عن الفجوة الطاقية للمادة $\left(\hbar\omega \geq E_g\right)$ على المفصل (p–n) فإن امتصاصها يؤدي إلى خلق أزواج كثيرة من الثقوب والإلكترونات في كل من الجانب الأيمن والجانب الأيسر. وعندئذ فإن الإلكترونات الزائدة في الجانب الأيسر (المنطقة p) تنتشر نحو المنطقة الفاصلة إذا لم تكن بعيدة عنها (مسافة أقل من L_n) ثم يجرفها المجال الكهربائي الموجود في المنطقة الفاصلة (المنطقة الخالية) باتجاه الجانب الأيمن. كذلك فإن الثقوب الزائدة في الجانب الأيمن (المنطقة n) تنتشر نحو المنطقة الفاصلة ثم يجرفها المجال الكهربائي باتجاه الجانب الأيسر (المنطقة p)

إن عملية الإنتشار هذه تؤدي إلى خفض قيمة الجهد الحاجز $\Delta\phi$ بحيث يصبح $\left(\Delta\phi - V_0\right)$، وذلك لأن المجال الكهربائي الناتج عن هذه الحركة للنواقل الزائدة التي أوجدتها الفوتونات الضوئية هو مجال اتجاهه يعاكس اتجاه المجال الذي كان موجوداً قبل سقوط الضوء على المادة. وعليه فإن سقوط الضوء على المفصل (p–n) يشبه تماماً عملية وصله بجهد خارجي قيمته V_0 وصلاً مباشراً نحو الأمام (forward bias).

وتسمى هذه الظاهرة "بالظاهرة الفوتوفولتيه" (photovoltaic effect)، وهي تتمثل في ظهور جهد مباشر بين طرفي المفصل عندما يتعرض للضوء، أي أن المفصل يصبح مصدراً للتيار الكهربائي الذي تتناسب شدته مع شدة الضوء الساقط.

إن قيمة هذا الجهد المباشر V_0 الذي نشأ بسبب الفوتونات الساقطة يحددها حاجز الجهد الذي كان موجوداً قبل سقوط الضوء، أي:

$$V_0 \leq \Delta\phi$$

لأنه لو كان $V_0 = \Delta\phi$ لاختفى الجهد الحاجز $\Delta\phi$ وأصبح الفصل بين الإلكترونات والثقوب غير ممكن. وحيث أن:

$$\Delta\phi = \mu_n - \mu_p \le E_c - E_v = E_g \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.79)$$

فإن قيمة الجهد المباشر V_0 تكون دائمًا أقل من E_g ، أي

$$e V_0 \le E_g \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.80)$$

وعليه فإن الفجوة الطاقية الصغيرة تعني جهدًا (V_0) صغيرًا وتكون فاعلية الخلية الضوئية أقل. وللحصول على فاعلية جيدة فإنا نحتاج إلى مادة شبه موصلة تكون الفجوة الطاقية لها، E_g ، أقل قليلاً من طاقة الفوتونات الساقطة التي تكون عندها شدة الطاقة الشمسية أعظم ما يمكن. ومن المواد التي تحقق هذا الشريط $GaAs$ ذات الفجوة الطاقية $E_g = 1.4eV$. وباستخدام هذه المادة يمكن الحصول على فاعلية قريبة من 20%.

ويمكن وصل العديد من هذه الخلايا (أي المفاصل p–n) الشمسية على التوالي بحيث نحصل على جهد مناسب لتغذية الأقمار الصناعية مثلاً بالكهرباء أو غيرها من الأجهزة على سطح الأرض.

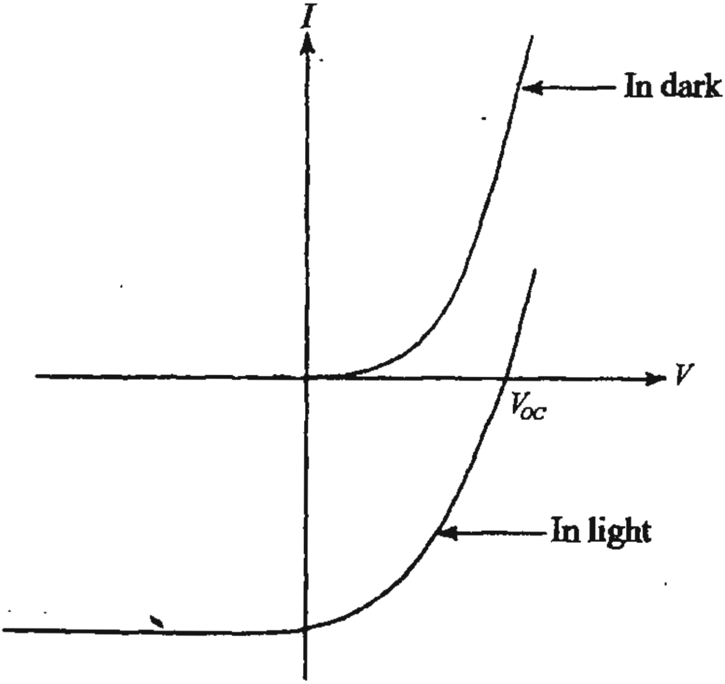
ملاحظة: إن حركة النواقل الزائدة (المتولدة بسبب الضوء الساقط على المفصل) تشكل تيارًا باتجاه يعاكس التيار العادي المار في المفصل عندما يوصل وصلاً مباشرًا بجهد خارجي. وعليه فإن العلاقة بين التيار والجهد للخلية الضوئية هي:

$$I = I_0\left(e^{eV/k_BT} - 1\right) - I_L \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.81)$$

حيث I_L هو التيار الناتج عن سقوط الضوء. وعندما تكون الدائرة الخارجية غير مغلقة (open circuit) فإن $I = 0$ ، أي أن $I_L = I_0\left(e^{eV/k_BT} - 1\right)$ ، وبالتالي فإن جهد المفصل والدائرة مفتوحة يساوي:

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right)$$

ويبين الشكل (10.19) العلاقة بين (I, V) للخلية الضوئية في الظلام، وتحت تأثير الضوء حيث ينزاح المنحنى (I – V) إلى أسفل بالمقدار $(-I_L)$.



الشكل (10.19): العلاقة I–V في الظلام وتحت تأثير الضوء.

10–8–3 الصمام الثنائي المضيء *(Light Emitting Diode LED)*

وهو تطبيق آخر للمفصل (p–n)، ولكن العملية التي تتم هنا هي عكس العملية التي تحصل في الخلية الشمسية، إذ تنبعث الفوتونات الضوئية من المفصل (p–n) عندما يمر فيه تيار كهربائي، ولهذا سمي بالصمام الثنائي المضيء.

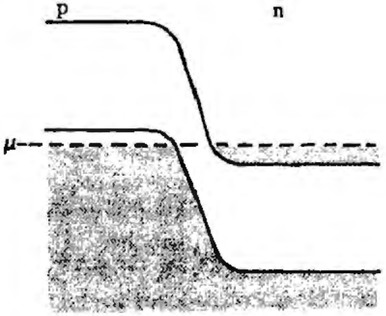
وعندما يكون المفصل (p–n) موصولاً وصلاً مباشراً أمامياً بجهد خارجي (المنطقة p موصولة مع الطرف الموجب) فإن تياراً يجري في المفصل حيث تجري الالكترونات من المنطقة n إلى المنطقة p وكذلك تجري الثقوب من المنطقة p إلى المنطقة n، اي أن النواقل تتحرك إلى المنطقة التي تكون هذه النواقل فيها ذات أقلية عددية (minority)، وهناك تتحد مع النواقل ذات الاغلبية العددية ضمن مسافة لا تزيد عن L_n أو L_p من حافة المنطقة الخالية. فالالكترونات التي دخلت المنطقة p تتحد مع الثقوب ذات الأغلبية العددية، وكذلك فإن الثقوب التي دخلت المنطقة n تتحد مع الالكترونات ذات الاغلبية العددية. وينشأ عن هذا الاتحاد بين النواقل أن تتولد طاقة اما اشعاعية أو غير اشعاعية، ففي معظم المواد شبة الموصلة تكون الطاقة المتولدة غير اشعاعية وتمتص داخل البلورة على هيئة طاقة حرارية، أما في بعض المواد ذات الفجوة الطاقية المباشرة (direct E_g) فإن الطاقة المتولدة عن اتحاد الالكترونات مع الثقوب تظهر على هيئة إشعاعات ضوئية (فوتونات)، أي أن الصمام (p–n) يصبح مصدرا ضوئيا (LED)، ومن هذه المواد المستخدمة في عمل الصمامات المضيئة (InAs, GaAs, ZnS, SiC). وتكون طاقة الفوتونات المنبعثة قريبة جدا من الفجوة الطاقية، وذلك لأن عملية الاتحاد هي هبوط للالكترونات من شريط التوصيل الى الأماكن الفارغة (الثقوب) في شريط التكافؤ أو إلى الأماكن الفارغة في مستويات الطاقة لذرات الشوائب القابلة المتأينة (Ionized acceptors)، وتمتاز هذه الصمامات المضيئة بانها تحتاج إلى جهد منخفض لعملها وأنها تستهلك طاقة قليلة كما أن مدة بقائها في الخدمة طويلة نسبيا، وهي تستخدم في لوحات العرض وفي أجهزة الكمبيوتر والتلفزيونات وفي كثير من التطبيقات التي تحتاج إلى علامات أو مؤشرات مبيّنه.

وتحت شروط معينة فإن الضوء الصادر عن هذه الصمامات الثنائية (p–n) يمكن أن يصبح ضوءًا أحادي الطول الموجي وذا شدة عالية، وذلك عندما يصل الصمام إلى نقطة حرجة يعمل عندها عمل الليزر (Laser action). ويحصل ذلك عندما نستطيع أن نحدث انقلابًا في أعداد الإلكترونات بحيث تكون أعدادها في المستوى الأعلى أكبر كثيرًا من أعدادها في المستوى الأدنى (population inversion). وحتى يتحقق ذلك يجب أن يتوفر شرطان:

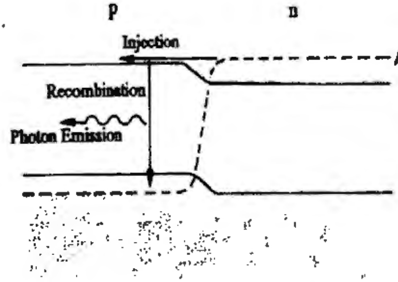
أولاً: أن تكون كثافة الشوائب عالية في كل من جانبي المفصل بحيث تكون كثافة الإلكترونات في الجانب (n) كبيرة ($\approx 10^{18} cm^{-3}$)، وكذلك كثافة الثقوب في الجانب (p).

ثانيًا: أن يكون المفصل موصولاً وصلاً مباشرًا بجهد خارجي V (forward bias) بحيث تكون قيمة V قريبة من قيمة الجهد الحاجز $\Delta\phi$ الذي كان موجودًا في حالة الاتزان، وبذلك تنخفض قيمة الجهد الحاجز بشكل كبير، ويمر تيار كبير في المفصل.

ويؤدي الشرط الأول إلى أن يكون مستوى فيرمي في الجانب (n) داخل شريط التوصيل وبالتالي يحتوي هذا الشريط على أعداد كبيرة من الإلكترونات. أما مستوى فيرمي في الجانب (p) فيكون أيضًا داخل شريط التكافؤ وبالتالي يكون القسم العلوي من شريط التكافؤ خاليًا من الإلكترونات (انظر الشكل 10.20a).



الشكل (10.20a): المفصل p–n عندما تكون كثافة الشوائب في الجانبين عالية، ويقع مستوى فيرمي ضمن شريط التوصيل في الجانب n، وداخل شريط التكافؤ في الجانب p.



الشكل (10.20b): عندما يوصل المفصل وصلاً مباشرًا ينخفض حاجز الجهد $\Delta\phi$ إلى قيمة صغيرة جدًا وتنطلق الإلكترونات من الجانب n بأعداد كبيرة إلى الحالات الفارغة في شريط التوصيل للجانب p.

وعند وصل المفصل (p–n) وصلاً مباشرًا ينخفض الجهد الحاجز انخفاضًا كبيرًا، وتنطلق الإلكترونات بأعداد كبيرة من شريط التوصيل في الجانب (n) نحو الحالات الفارغة في شريط التوصيل في الجانب (p)، ويستمر هذا الجريان حتى تصبح كثافة الإلكترونات في قاع شريط التوصيل في الجانب (p) أكبر من كثافتها في أعلى شريط التكافؤ في نفس الجانب (p). وهكذا يحصل الانقلاب في أعداد الإلكترونات بين الشريطين في الجانب (p). ثم تتولد الفوتونات نتيجة عمليات الاتحاد بين الإلكترونات والثقوب وطاقة هذه الفوتونات تساوي ($\hbar\omega \approx E_g$). وحيث أن الإلكترونات غير موجودة تقريبًا في أعلى شريط التكافؤ، والحالات الفارغة غير متوفرة في قاع شريط التوصيل فإن احتمال امتصاص النظام لهذه الفوتونات ضئيل جدًا. وبناء على ذلك فإن الظروف مهيأة لهذه الفوتونات لأن تحثّ الإلكترونات في شريط التوصيل على الاتحاد مع الثقوب لتوليد فوتونات مشابهة تمامًا للفوتونات

الحاثة في ترددها واتجاه سيرها وطورها ، وتسمى هذه العملية بالانبعاث الحثي (Stimulated emission) للفوتونات، وتتكرر هذه العملية مما يزيد من شدة الضوء الناتج. ومن أجل زيادة الفاعلية لهذه العملية توضع البلورة المضيئة بين مرآتين متوازيتين على وجهيْها المتقابلين حتى تنعكس الأشعة الموازية لمحور البلورة إلى داخلها وتؤدي إلى توليد المزيد من الفوتونات. وتكون النتيجة الحصول على ضوء أحادي الطول الموجي (monochromatic) يسير في خط مستقيم بدقة عالية، أي ضوء ليزري (Laser light).

ومن الخصائص المميزة لهذه الليزرات المكونة من المواد شبه الموصلة أنها ذات فاعلية عالية بسبب أن الطاقة الكهربائية تتحول مباشرة إلى ضوء ليزري دون الحاجة إلى خطوات أخرى وسيطة. كما يمكن إحداث تغيرات على إحدى خصائص الشعاع الضوئي (modulation) مثل AM أو FM، وذلك من خلال تغييرات على التيار الكهربائي المار في المفصل (p–n)، مما يجعل هذه الليزرات قادرة على حمل المعلومات ونقلها (Carrier wave). لهذا فإنها تستخدم كثيرًا في مجال الاتصالات، والتلفزيون وأجهزة الحاسوب السريعة.

10–9 تطبيقات أخرى حديثه

إن التطورات في التكنولوجيا الإلكترونيه لأشباه الموصلات سريعة ومتلاحقه بحيث يصعب حصرها ضمن صفحات قليله من كتاب، إذ أن أشكال الأجهزه وأجزائها التي تتكون منها تتنوع وتتغير أحجامها باستمرار. ولكن ميكانيكا الكم تضع حدًا أدنى على أحجام هذه الأجهزة عندما يصبح الطول الموجي للإلكترونات التي تنقل التيارات والإشارات الكهربائيه مساويًا لحجم أجزاء هذه الأجهزه، وهنا تصبح ظاهرة عبور حواجز الجهد (Tunneling) مهمه لفهم سلوك

الأجهزة. ومن متطلبات هذه التطورات أن نعمل على إيجاد تراكيب جديده من مواد شبه موصلة تكون الفجوة الطاقية فيها قابلة للتغيير حسب المطلوب (أي ما يسمى bandgap engineering). وفي العادة فإن هذه التراكيب تكون ذات أحجام نانوويه (nanostructures). والتركيب النانووي هو الذي تكون فيه المادة محصورة فضائيًا ضمن المدى ($1nm \rightarrow 10nm$) في اتجاه واحد على الأقل؛ أي هي ممتدة في الإتجاهين الآخرين ولكنها في الإتجاه الثالث محصورة ضمن المدى النانووي. فهي في الواقع تشكل نظامًا فيزيائيًا في بعدين فقط (2D System). وقد تطورت التكنولوجيا الحديثة بحيث يمكن حصر المادة في بعدين أو حصرها في الأبعاد الثلاثة وبذلك نستطيع بناء أنظمة فيزيائية ممتدة في بعد واحد (1D) أو نظام ذي بعد صفري (0D). ومن الأمثلة على الأنظمة ذات البعد الواحد (1D) أنابيب الكربون النانوويه، والأسلاك الكمية. ومن الأنظمة ذات البعد الصفري (0D) البلورات النانووية شبه الموصلة، والجسيمات النانووية الفلزية، وتسمى هذه الأنظمة الأخيرة بالنقاط الكمية (Quantum dots). ويتم بناء هذه الأنظمة تحت ظروف تجريبية صعبه تراعى فيها درجات عالية من النظافة والتفريغ وباستخدام أجهزة غاية في الدقة والتعقيد.

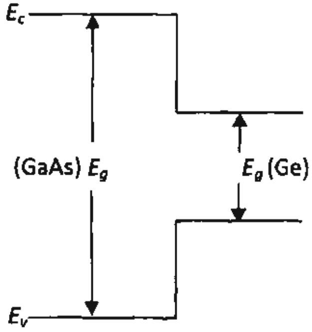
وعندما يتم حصر المادة الصلبة من الامتداد في بعد واحد أو أكثر، فإن تغيرًا كبيرًا يطرأ على خواصها الفيزيائية – المغناطيسية والكهربائية والضوئية. لذا فإن دراسة هذه الأنظمة النانووية مهمة لأغراض علمية أساسية ولأغراض عملية تطبيقية. ويمكن التوصل إلى الخصائص التي نبتغي من خلال التحكم في أشكال وأحجام هذه الأنظمة. ولن نحاول هنا أن نتعرض لدراسة هذه الأنظمة أو إلى طرق بنائها. ومن أراد أن يعرف المزيد عن هذه الأنظمة النانووية فله أن يعود إلى العديد من المراجع المتوفرة في هذا المجال.

وسوف نقتصر هنا على إيراد بعض الأمثلة من الأنظمة ذات البعدين (2D)، وفيها تتحرك الجسيمات بحريّة في بعدين ولكنها محصورة في البعد الثالث ضمن المدى النانووي. ونؤكد على أن الأنتظام الدوري للذرات موجود في هذه المواد المحصورة. ومن الأمثلة:

أ) **البلورات فوق العادية والآبار الكمية** (Superlattices and Quantum Wells)

باستخدام طرق الترسيب الحديثة مع درجة عالية من التحكم بالظروف التجريبية المحيطة فقد أصبح ممكنًا ترسيب طبقات (layers) رقيقة (من رتبة نانومتر) من مواد شبه موصلة مختلفة فوق بعضها البعض. وتختلف هذه المواد شبه الموصلة عن بعضها في أن الفجوة الطاقية لأحداها لا تساوي الفجوة الطاقية للأخرى، كما يمكن أن تختلف درجة تركيز الشوائب ونوعها فيهما وبالتالي تختلف كثافة النواقل (n or p) في احداهما عن الأخرى. ولكن البناء البلوري لأحداهما يجب أن يكون مشابهًا أو قريبًا جدًا من البناء البلوري للماده الأخرى حتى يتصلان معًا كأنهما بلورة واحدة.

إن الإختلاف في قيمة الفجوة الطاقية للمادتين المتصلتين معًا في طبقتين متجاورتين هو مصدر الإهتمام في هذا التركيب المختلف الطبقات (heterostructure). وعلى سبيل المثال فلو كانت المادتان هما الجرمانيوم Ge ($E_g = 0.67\, eV$) وزرنيخ الجاليوم GaAs ($E_g = 1.42\, eV$) فإن الحسابات تبين بأن قمة شريط التكافؤ لمادة Ge يجب أن تعلو فوق قمة شريط التكافؤ لمادة GaAs بمقدار $0.40 eV$ تقريبًا. بينما ينخفض قاع شريط التوصيل لمادة Ge بمقدار $0.35 eV$ عن قاع شريط التوصيل لمادة GaAs. انظر الشكل (10.21).

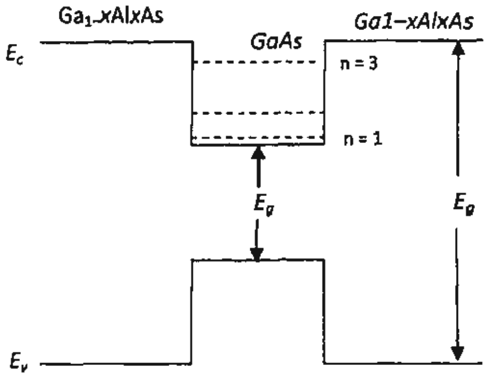


الشكل (10.21)

وتؤدي هذه الإزاحة في حواف شرائط الطاقة إلى وجود حواجز جهد أمام النواقل الكهربائية مما يجعلها تندفع من الجانب ذي الفجوة الطاقية العالية إلى الجانب ذي الفجوة الطاقية المنخفضة.

ومن أكثر المواد التي دُرست ضمن هذه التراكيب (heterostructures) وتم ترسيبها فوق بعضها البعض هي مادة GaAs والسبيكة $Ga_{1-x}Al_xAs$ حيث تتراوح قيمة x من $1 \rightarrow 0$ ، وتختلف قيمة الفجوة الطاقية لهذه السبيكة من $1.42eV$ عندما $x = 0$ إلى $2.17eV$ عندما $x = 1$، أي يمكن التحكم في قيمة E_g لهذه السبيكة من خلال تغيير قيمة x.

وعندما نضع طبقة رقيقة من مادة ذات فجوة طاقية صغيرة بين طبقتين من مادة ذات فجوة طاقية كبيرة فإن بئرًا كميًا (quantum well) يتكون عند حافة شريط التوصيل، يساوي عرضُه سمكَ الطبقة في الاتجاه z المعامد لامتداد الطبقات في الاتجاهين (x, y) (أنظر الشكل 10.22).



الشكل (10.22)

أي أن حركة الإلكترونات في الاتجاه z تكون مكممة وطاقتها تساوي الطاقة المكممة في بئر الجهد (potential well) الذي عرضه يساوي "d" (سمك الطبقة) أي أن:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2md^2} n^2 .$$

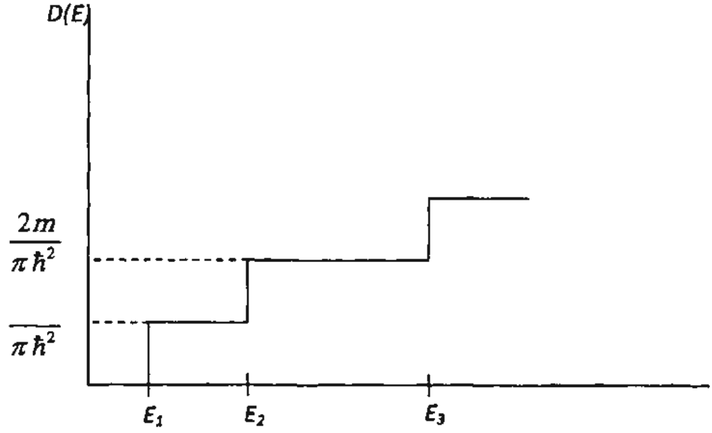
أما الحركة في الاتجاهين (x,y) فهي حركة حرة:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2 + k_y^2\right) = \frac{\hbar^2}{2m} k_\parallel^2$$

أي أن هذا النظام الإلكتروني هو نظام ذو بعدين (x, y) وهو محصور في الاتجاه z. وبالتالي فإن الطاقة الكلية تساوي:

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2md^2} n^2 + \frac{\hbar^2}{2m} k_\parallel^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.82)$$

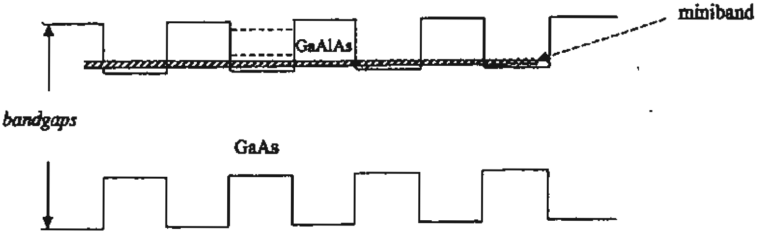
ولما كانت كثافة الحالات D(E) في بعدين تساوي مقدارًا ثابتًا لوحدة المساحة، أي $D(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2}$ ، فإن هذا المقدار يضاف لكل حالة من الحالات المكممة فتصبح D(E) على النحو (الشكل 10.23)



الشكل (10.23)

حيث E_1, E_2, E_3 هي قيم الطاقة المكممة في الاتجاه z ضمن بئر الجهد. وعندما يزداد سمك الطبقات المترسبة فوق بعضها البعض فإن مستويات الطاقة E_n تتقارب كثيرًا بحيث يصعب مشاهدة الشكل الدرجي في D(E) وتصبح D(E) مستمرة تقريبًا كما هو الحال للنظام الإلكتروني الحر في ثلاثة أبعاد.

وعندما يتكرر الوضع الممثّل في الشكل (10.22) بشكل دوري منتظم – أي عندما يتم ترسيب طبقات عديدة (سمكها من رتبة نانومتر) فوق بعضها البعض وبنفس الترتيب المبين في الشكل (10.22) – فإننا نحصل على ما يسمى بالبلورة فوق العادية (Superlattice). وفي هذا النوع من البلورات نوعان من الترتيب الدوري المنتظم: الترتيب الدوري للذرات في كل بلورة، والترتيب الدوري لتتابع الطبقات فوق بعضها البعض. وفي هذه البلورات فوق العادية نحصل على عدد كبير من الآبار الكمية (quantum wells) التي يشتمل كل منها على عدد من مستويات الطاقة المكممة (انظر الشكل 10.24). وبسبب قدرة الإلكترونات على النفاذ من الحواجز الفاصلة بين الآبار الكمية والوصول إلى الآبار المتجاورة، فإن شرائط طاقية صغيرة (ضيقة) (minibands) تنشأ في هذا النوع من البلورات (انظر الشكل 10.24)



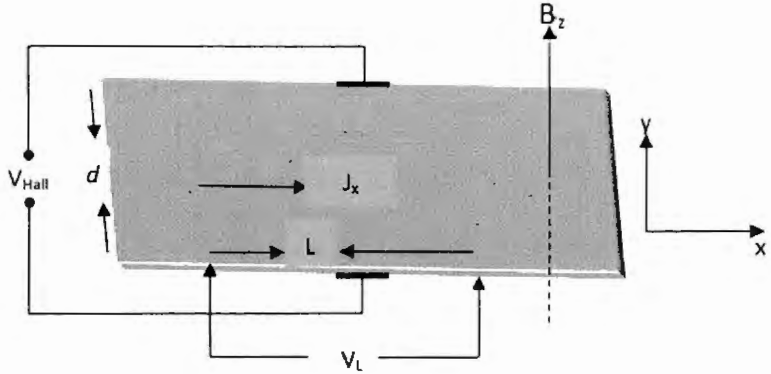
الشكل (10.24): ويمثل بلورة فوق عادية من طبقات GaAs – GaAlAs

وعندما تشتمل المادة GaAlAs على كثافة عالية من الشوائب المانحة (n–type) بينما تكون كثافة الشوائب في GaAs قليلة، فإن الإلكترونات المحررة من الشوائب المانحة في GaAlAs تهبط إلى الآبار الكمية لمادة GaAs وتصبح مفصولة عن الشوائب التي أوجدتها، وبذلك لا يمكن لهذه الشوائب المتأينة أن تُشتت هذه الإلكترونات. وعليه فإن هذه البلورات فوق العادية تكون مواد شبه موصلة معامل الحراك للنواقل فيها كبير جدًا ($\mu \approx 10^7\, cm^2\, V^{-1}\, \sec^{-1}$) وبالتالي فهي ذات موصلية عالية، وتستخدم في الأجهزة الإلكترونية التي تتطلب سرعة استجابة كبيرة.

وقد أصبحت هذه التراكيب المختلفة الطبقات ذات أهمية كبرى في الأبحاث الأساسية والتطبيقية في مجال أشباه الموصلات، حيث أن فيها مرونة للتحكم في مقدار الفجوات الطاقية للمواد المستخدمة في هذا البناء الطبقي، وكذلك في نوع وكثافة النواقل الكهربائية في هذه الطبقات، مما يجعل بناء هذه التراكيب ممكنًا بحيث تناسب أغراضًا معينة وأجهزة محددة.

ب) ظاهرة هول الكمية Quantum Hall Effect

لعل أبرز الخصائص المميزة للنظام الإلكتروني ذي البعدين (2D) هو ظاهرة هول المكممة، والتي تشاهد في التجارب العملية عندما توضع هذه الطبقة الرقيقة (ذات بعدين) تحت تأثير مجال مغناطيسي كبير (1–10 Tesla) عموديًا عليها وتحت درجة حرارة منخفضة جدًا ($T \le 1K$). انظر الشكل (10.25).



الشكل (10.25)

وكما مر معنا في البند السابق فإنا نحصل على نظام إلكتروني ذي بعدين عند ترسيب طبقة رقيقة من مادة GaAs بين طبقتين من مادة GaAlAs.

ومن المعروف أن العلاقة بين التيار الكهربائي والمجال الكهربائي في المواد الموصلة تكون خطية

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.83)$$

حيث σ هي معامل التوصيل الكهربائي.

ولكن إذا وضعت العينة تحت تأثير مجال مغناطيسي فإن النواقل الكهربائية تنحرف، ولا يعود التيار الكهربائي موازيًا للمجال الكهربائي، ويصبح معامل التوصيل الكهربائي على شكل مصفوفة، أي:

$$J_i = \sum \sigma_{ij}(B) E_j \qquad (i, j = x, y, z) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.84)$$

وإذا عكسنا هذه العلاقة بحيث نحصل على معامل المقاومة $\rho(B)$ بدلاً من معامل التوصيل $\sigma(B)$، فإنا نحصل على:

$$E_i = \sum \rho_{ij}(B) J_j \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.85)$$

ومن الواضح أن مصفوفة ρ_{ij} هي مقلوب مصفوفة σ_{ij} ، أي

$$\rho_{ij}(B) = \left(\frac{1}{\sigma(B)} \right)_{ij} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.86)$$

وباستخدام الوضع المبين في الشكل (10.25) حيث يكون التوصيل في بعدين، فإن:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.87)$$

وفي الوضع المستقر عندما يصبح $J_y \equiv 0$ ، فإن المعادلة (10.87) تصبح:

$$\left. \begin{aligned} E_x &= \rho_{xx} J_x \\ E_y &= \rho_{yx} J_x \end{aligned} \right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.88)$$

وبالتالي فإننا نحصل على ρ_{xx} من النسبة E_x/J_x ، وعلى ρ_{yx} من النسبة E_y/J_x ويسمى المجال E_y بمجال هول، والمقدار ρ_{yx} بمعامل مقاومة هول. وغالبا ما يستخدم معامل هول بدلاً من معامل المقاومة ρ_{yx} ، ويعرف معامل هول على النحو:

$$R_H = \frac{1}{B} \rho_{yx} = \frac{E_y}{B J_x} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.89)$$

مع ملاحظة أن جهد هول يساوي $V_{Hall} = E_y \cdot d$ حيث d هو عرض العينة. وفي حالة عدم وجود مجال مغناطيسي فإن كلاً من ρ_{xy} ، V_H يساوي صفراً.

ونبدأ الآن بإيجاد المصفوفة ρ_{ij} في بعدين لنوع واحد من النواقل (إلكترونات مثلاً) وذلك بالرجوع إلى معادلة الحركة للإلكترونات كلاسيكيًا

$$m\frac{d\upsilon}{dt}+\frac{m\upsilon}{\tau}=-e\left[\vec{E}+\vec{\upsilon}\times\vec{B}\right]$$

وعند وضع الإستقرار $\frac{d\upsilon}{dt}=0$ ، تصبح هذه المعادلة:

$$\vec{\upsilon}=-\frac{e\tau}{m}\vec{E}-\frac{e\tau}{m}\vec{\upsilon}\times\vec{B} \quad \text{.................. (10.90)}$$

وباختيار المجال المغناطيسي في الإتجاه z فإن $\vec{B}=B_z$ ، فتحصل على :

$$\left.\begin{aligned}\upsilon_x&=-\frac{e\tau}{m}E_x-\omega_c\tau\,\upsilon_y\\ \upsilon_y&=-\frac{e\tau}{m}E_y+\omega_c\tau\,\upsilon_x\end{aligned}\right\} \quad \text{.................. (10.91)}$$

حيث:

$$\omega_c=\frac{eB}{m}$$

هي التردد السيكلوتروني

ومن هذه المعادلة (10.91) نجد بأن:

$$\left.\begin{aligned}\upsilon_x&=-\frac{e\tau}{m}\frac{1}{1+\omega_c^2\tau^2}\left(E_x-\omega_c\tau\,E_y\right)\\ \upsilon_y&=-\frac{e\tau}{m}\frac{1}{1+\omega_c^2\tau^2}\left(\omega_c\tau\,E_x+E_y\right)\end{aligned}\right\} \quad \text{.................. (10.92)}$$

وحيث أن $\vec{J}=-ne\vec{\upsilon}$ حيث n هي كثافة الإلكترونات، فإن مصفوفة σ تساوي:

$$\sigma(B)=\frac{ne^2\tau}{m}\frac{1}{1+\omega_c^2\tau^2}\begin{pmatrix}1 & -\omega_c\tau\\ \omega_c\tau & 1\end{pmatrix} \quad \text{.................. (10.93)}$$

وإذا أخذنا معكوس هذه المصفوفة* فإننا نحصل على:

$$\rho(B)=\frac{m}{ne^2\tau}\begin{pmatrix}1 & \omega_c\tau\\ -\omega_c\tau & 1\end{pmatrix} \quad \text{.................. (10.94)}$$

وبالتالي فإننا نرى بأن المقاومة النوعية في اتجاه التيار لا تعتمد على المجال المغناطيسي وأن $\rho_{xx}(B)=\rho_{xx}(0)=\dfrac{m}{ne^2\tau}$ ، كما أن مقاومة هول النوعية تساوي $\rho_{xy}=\dfrac{B}{ne}$ وأن معامل هول $R_H=\dfrac{1}{ne}$ لا يعتمد إلا على عدد النواقل وشحنتها.

إن هذه النتائج تشبه ما حصلنا عليه عند معالجة ظاهرة هول كلاسيكيًا في الفصل الخامس (راجع المعادلات 5.72، 5.71)، ولكن النظام الذي نعالجه حاليًا هو نظام ذو بعدين. فلو كان عدد النواقل في وحدة المساحة يساوي n_s ضمن الطبقة الرقيقة، فإن كثافة التيار ضمن هذه الطبقة الرفيعة تساوي

$$J_{surf}=-n_s e\upsilon$$

وهي تقاس بوحدة $\dfrac{amp}{m}$ وليس بوحدة $\dfrac{amp}{m^2}$ كما في المعادلات السابقة، وعليه فإن:

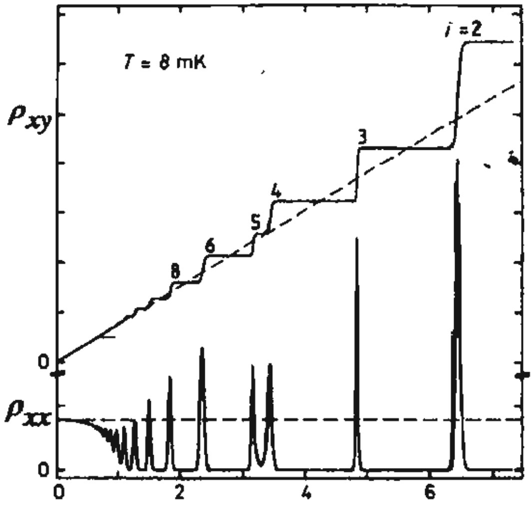
$$\left.\begin{aligned}\rho_{xy}&=\frac{E_y}{J_{x(surf)}}=\frac{E_y\cdot d}{J_{x(surf)}\cdot d}=\frac{V_{Hall}}{I_x}\\ \rho_{xx}&=\frac{E_x}{J_{x(surf)}}=\frac{E_x\cdot L}{J_{x(surf)}\cdot L}=\frac{V_L}{I_x}\end{aligned}\right\} \quad \text{.................. (10.95)}$$

$$\rho_{xy}=\frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2+\sigma_{xy}^2} \qquad \rho_{xx}=\frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2+\sigma_{xy}^2}\ *$$

$$\rho_{yx}=-\rho_{xy} \quad , \quad \rho_{yy}=\rho_{xx}$$

حيث V_H هو جهد هول العرضي، V_L هو الجهد الطولي باتجاه التيار(x) فوق مسافة L على طول العينة. وبالتالي فإنه يمكن قياس كل من ρ_{xx}, ρ_{xy} بدقة عالية من خلال قياس كل من V_L, V_H لأن أبعاد العينة لا تدخل في عملية القياس.

وقد بيّنت القياسات العملية في عدة تجارب تحت درجة حرارة منخفضة جدًا ومجال مغناطيسي كبير بأن الخصائص التوصيلية لهذا النظام الإلكتروني ذي البعدين تختلف اختلافًا جذريًا عن السلوك الكلاسيكي. ويظهر في الشكل (10.26) إحدى هذه القياسات لكل من ρ_{xx}, ρ_{xy} لطبقة رقيقة من GaAs محصورة بين طبقتين من GaAlAs.



الشكل (10.26)

ويتضح من هذا الشكل بأن ρ_{xy} (وهي تتناسب مع R_H) تزداد على نحو درجي (قفزات متتالية)، وتكون قيمتها في الجزء المنبسط (flat) الأفقي بين الدرجات ثابتة تمامًا عند قيمة ترتبط مع الثوابت المعروفة h, e على النحو:

$$\left.\begin{aligned}\rho_{xy} &= \frac{h}{e^2 i} \qquad (i = 1,2,3,\ldots)\\ &= \frac{25812.8}{i}\end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(10.96)$$

حيث i عدد صحيح.

ونلاحظ أيضًا من هذا الشكل بأن قيمة المقاومة الطولية ρ_{xx} تقترب من الصفر في المنطقة التي تكون فيها ρ_{xy} ثابتة المقدار.

إن هذه التغيرات المكممة في كل من ρ_{xx}, ρ_{xy} تختلف تمامًا عن السلوك الكلاسيكي الذي يمثله الخط المنقط في الشكل (10.26)، وهذا السلوك هو أن $\rho_{xy} \sim B$ كما أن $\rho_{xx} = \text{const}$.

ولو عوضنا الكثافة السطحية للإلكترونات n_a محل n في المعادلة (10.93) لحصلنا على معامل التوصيل لهذا النظام ذي البعدين، أي أن:

$$\sigma(B) = \frac{n_a e^2 \tau}{m} \frac{1}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \begin{pmatrix} 1 & -\omega_c \tau \\ \omega_c \tau & 1 \end{pmatrix} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.97)$$

وإذا افترضنا نظامًا مثاليًا لا تصادمات فيه ($\tau \to \infty$) لأن درجة الحرارة منخفضة جدًا والمجال المغناطيسي كبير جدًا لحصلنا من المعادلة (10.97) على:

$$\sigma(B) = \frac{n_a e}{B} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.98)$$

ولو أخذنا معكوس هذه المصفوفة لايجاد $\rho(B)$ لوجدنا أن:

$$\rho(B) = \frac{B}{n_a e} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.99)$$

أي أن مقاومة هول $\rho_{xy} = \dfrac{B}{n_a e}$ بينما المقاومة الطولية $\rho_{xx} = 0$.

إن المعالجة حتى الآن لحركة الإلكترونات في بعدين هي معالجة كلاسيكية مع افتراض وضع مثالي لا تصادمات فيه. ولكن حركة الإلكترونات تحت الشروط الكمية (مجال B كبير، ودرجة حرارة منخفضة) تصبح حركة مكممة ويكون طيف الطاقة لهذا النظام ذي البعدين هو مجموعة من مستويات الطاقة التي تسمى مستويات لانداو كما مر معنا في الفصل السادس (أنظر المعادلة 6.104 والشكل 6.20). وبين المستويات المتجاورة من مستويات لانداو فجوة طاقية مقدارها $\hbar\omega_c$. كما أن درجة التشعب للمستوى الواحد (أي عدد الحالات المتوفرة فيه) لوحدة المساحة تساوي $N_l = \frac{e}{h}B$ (أنظر المعادلة 6.105).

وعليه فإن عدد الحالات في المستوى الواحد يزداد مع زيادة شدة المجال، وإذا استمرت شدة المجال في الزيادة إلى أن يصبح عدد الحالات في المستوى الأدنى $(l = 0)$ من مستويات لانداو مساويًا لعدد الإلكترونات من اتجاه اسبيني واحد، أي عندما $\frac{eB}{h} = n_a$ فإن جميع الإلكترونات تكون موجودة في هذا المستوى الأدنى، بينما تكون جميع المستويات الأخرى فارغة، ويحصل ذلك عندما تكون شدة المجال

$$B_\circ = \frac{h}{e} n_a \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.100)$$

وحيث أن هناك فجوة طاقية (مقدارها $\hbar\omega_c$) بين الحالات المملوءة بالإلكترونات في المستوى الأدنى والحالات الفارغة في المستوى الذي يعلوه مباشرة فإن الإلكترونات لا يمكن لها أن تنتقل وتلقى تصادمات. أي أن الافتراض بأن التصادمات غير موجودة في هذا النظام الإلكتروني هو افتراض صحيح عند قيم المجال (أو بالقرب منها) التي تكون عندها مستويات لانداو إما مملوءة بالإلكترونات أو فارغة (بمعنى أن عددًا منها مملوء وعدد آخر فارغ). ولو جعلنا هذه القيم للمجال تساوي $\frac{B_\circ}{i}$ (حيث i عدد صحيح) فإن قيمة مقاومة هول (ρ_{xy}) من المعادلة (10.99) تأخذ القيم التالية:

$$\rho_{xy}=\frac{B}{n_a e}=\frac{B_\circ}{in_a e}=\frac{h}{e^2 i} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10.101)$$

وهكذا نرى بأن التكميم الحاصل في ρ_{xy} (تغيرها على شكل قفزات) مرتبط مع قيم المجال B_i التي يكون عندها عدد صحيح من مستويات لانداو مملوءاً بالإلكترونات والعدد الآخر فارغًا. ولو بدأنا بمجال مغناطيسي صغير فبان $\hbar\omega_c$ تكون صغيرة، كما أن عدد الحالات N_l في كل مستوى من مستويات لانداو يكون قليلاً وبذلك فإن عددًا كبيرًا (نسبيًا) من مستويات لانداو يكون واقعًا تحت مستوى فيرمي، $\in_F$ ، لاستيعاب جميع الإلكترونات n_a. وعند زيادة شدة المجال تدريجيًا تبدأ المستويات بالارتفاع على محور الطاقة (حيث تزداد $\hbar\omega_c$) كما يزداد عدد الحالات المتوفرة، N_l، في كل مستوى. وعند وصول أي مستوى من هذه المستويات إلى سطح فيرمي ويمر منه خارجًا عنه فإنه يصبح فارغًا من الإلكترونات. وهكذا تستمر عملية خروج مستويات لانداو (واحدًا بعد الآخر) من مستوى فيرمي وتتوزع الإلكترونات على المستويات التي لازالت تحت مستوى فيرمي. ولو استمرت زيادة شدة المجال حتى نصل إلى القيمة $B_\circ$ فإن جميع الإلكترونات تكون قد تجمعت في المستوى الأدنى ($l=0$)، إذ تكون جميع المستويات الأخرى قد خرجت من مستوى فيرمي.

وهكذا نرى بأن عملية خروج مستويات لانداو بالتتابع من مستوى فيرمي هي التي تؤدي إلى وجود مستويات فارغة (وهي التي خرجت واصبحت فوق مستوى فيرمي) ومستويات مملوءة (وهي التي لازالت واقعة تحت مستوى فيرمي).

ويمكن أيضًا التعبير عن هذه الظاهرة بالقول بأن كثافة الإلكترونات السطحية n_a تساوي دائمًا عددًا صحيحًا من درجة التشعب N_l للمستوى الواحد من مستويات لانداو المملوءة. أي أن $n_a=N_l(i)$ حيث i عدد صحيح. فإذا كان عدد

المستويات المملوءة في لحظة ما يساوي أربعة فإن $n_a = N_l(4)$. ومع زيادة شدة المجال B فإن عدد المستويات المملوءة ينخفض، ولو أصبح أثنين مثلاً فإن $n_a = N_l(2)$؛ ولكن N_l في الحالة الثانية أكبر من N_l في الحالة الأولى لأنها تتناسب مع شدة المجال، وبالتالي فإن

$$n_a = N_l(i) = N_l'(i')$$

وبالتعويض في قيمة ρ_{xy} من معادلة (10.99) فإنا نحصل على نفس النتيجة (10.101).

لقد أوضحنا في هذه المعالجة البسيطة لظاهرة هول الكمية كيف تتغير المقاومة ρ_{xy} أو R_H على شكل قفزات حسب العلاقة ($\frac{h}{e^2 i}$). ولكن هذه المعالجة لم تُعط تفسيرًا لوجود مناطق منبسطة (plateaus) ممتدة بين هذه القفزات. ويحتاج ذلك إلى فروض أخرى إضافية تتعلق بالحالات التي يشتمل عليها كل مستوى من مستويات لانداو، وإن هذه الحالات تمتد على هيئة شرائط ضيقة حول القيم $\frac{1}{2}\hbar\omega_c, \frac{3}{2}\hbar\omega_c, \ldots$. وتكون كثافة الحالات D(E) عريضة عند هذه القيم وليست على هيئة دالة δ بسبب وجود درجة مناسبة من النقائص البلورية. ونكتفي بهذه الإشارة دون الدخول في التفاصيل.

مسائل

1- أحسب أعداد النواقل الذاتية (n_i) لمادة السيلكون عند درجة $T = 300K$. وإذا أضفنا $10^{14}\ atoms/cm^3$ من شائبة خماسية التكافؤ إلى السيلكون، فجد عدد النواقل الجديد، ثم جد موضع مستوى فيرمي.

2- إذا كانت المقاومة النوعية للجرمانيوم تساوي 3.9 ohm-m عند درجة حرارة 300K فاحسب مقدار الفجوة الطاقية للجرمانيوم. وإذا أضفنا إلى الجرمانيوم شوائب ثلاثية التكافؤ بمعدل $10^{16}\ atoms/cm^3$ فاحسب أعداد النواقل الجديدة وماذا تصبح المقاومة النوعية.

3- يسري تيار مقداره $5\mu A$ في المفصل (p-n) الموصول وصلاً معاكسًا بجهد كهربائي مقداره 0.15 Volt. جد قيمة التيار في المفصل إذا وصل وصلاً مباشرًا أماميًا بنفس الجهد.

4- أحسب النسبة بين أعظم مقاومة نوعية لمادة شبه موصلة والمقاومة النوعية الذاتية لها (intrinsic).

5- الفجوة الطاقية لمادة شبه موصلة تساوي $E_g = 1\ eV$ والكتلة الفعالة لكل من الإلكترونات والثقوب تساوي $m_e = 0.1\ m$ ، $m_p = 1\ m$ وتشتمل المادة على شوائب من الذرات المانحة وشوائب من الذرات القابلة بنفس التراكيز (أي $N_a = N_d$) وكانت طاقة التأين للشوائب من النوعين تساوي 0.04 eV. وعند درجة حرارة ما كان معامل حراك هول للنواقل (μ_H) يساوي صفرًا، جد النسبة بين معامل حراك الإلكترونات μ_n إلى معامل حراك الثقوب μ_p.

المراجع

1) N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics (Holt, Rinehart &Winston 1976).

2) J.S. Blakemore, Solid State Physics (N. Saunders, 1974).

3) G. Busch, H. Schade, Lectures on Solid State physics, (Pergamon Press 1976).

4) R.J. Elliot, A.F. Gibson, an Introduction to Solid State Physics (Macmillan Press 1974).

5) G.I. Epifanov, Solid State Physics, (Mir Publishers 1979).

6) H.Y. Fan, Elements of Solid State Physics. (J. Wiley 1987).

7) G. Grosso, G.P. Parravicini, Solid State Physics (Academic Press 2000).

8) H.C. Gupta, Solid State Physics,2nd ed. (Vikas Publishing 2001).

9) J.R. Hook, H.E. Hall, Solid State Physics. 2nd ed. (J. Wiley 1991).

10) H. Ibach, H.Luth, Solid State Physics, 3rd ed. (Springer 1991).

11) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics 8th ed (J. Wiley 2005).

12) R. Kubo, T. Nagamiya, Solid State Physics (Mc Graw-Hill 1969).

13) H.P. Myers, Introductory Solid State Physics 2nd ed. (CRC Press 1997).

14) J.D. Patterson, B.C. Bailey, Solid State Physics (Springer 2007).

15) M.N. Rudden, J. Nilson, Elements of Solid State Physics 2nd ed. (J. Wiley 1993).

مبادئ فيزياء الحالة الصلبة

دار صفاء للطباعة والنشر والتوزيع

المملكة الأردنية الهاشمية - عمّان - شارع الملك حسين
مجمع الفحيص التجاري - هاتف: 4611169 6 962+
تلفاكس: 4612190 6 962+ ص.ب 922762 عمّان 11192 الأردن
E-mail: safa@darsafa.net www.darsafa.net

Bibliotheca Alexandrina
1213083

9789957249113